



**HAL**  
open science

# Contribution expérimentale et théorique à l'étude des propriétés structurales, dynamiques et photoconductrices dans $\text{KTaO}_3$ dopé au Li

Régine Klein Saint-André

► **To cite this version:**

Régine Klein Saint-André. Contribution expérimentale et théorique à l'étude des propriétés structurales, dynamiques et photoconductrices dans  $\text{KTaO}_3$  dopé au Li. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ037S . tel-01776729

**HAL Id: tel-01776729**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776729>**

Submitted on 24 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

VB 81608

Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques  
Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides  
UNIVERSITE de METZ et SUPELEC

---

**THESE**

---

présentée à **L'UNIVERSITE de METZ** par  
**Régine KLEIN née SAINT-ANDRE**

pour obtenir le grade de **Docteur d'UNIVERSITE**  
Spécialité : **PHYSIQUE**

---

**CONTRIBUTION EXPERIMENTALE ET THEORIQUE A  
L'ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES,  
DYNAMIQUES ET PHOTOCONDUCTRICES DANS  
KTaO<sub>3</sub> DOPE AU Li**

---

Soutenue le 28 septembre 1994 devant la Commission d'Examen :

- M<sup>me</sup>** M.D. GLINCHUK, Professeur à l'Institut des Sciences des Matériaux de KIEV  
(Examinatrice)
- M<sup>rs</sup>** U.T. HÖCHLI, IBM Division Recherche ZÜRICH (Président)  
G. KUGEL, Professeur à l'Université de METZ (Directeur de Thèse)  
C. LECOMTE, Professeur à l'Université de NANCY I (Examineur)  
A. LEVELUT, Directeur de Recherche CNRS à PARIS (Rapporteur)  
M. MAGLIONE, Chargé de Recherche CNRS à DIJON (Rapporteur)  
D. RYTZ, Directeur du Laboratoire d'Optoélectronique SANDOZ (Examineur)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1994/111 S
Cote	S/M3 94/37
Loc	Magasin

à Jonathan

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques du Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides de Metz.

Que Monsieur Kugel, Professeur à l'Université de Metz, soit assuré de ma reconnaissance pour avoir accepté la direction de cette thèse. Godefroy, par tes conseils, ton dynamisme, ta confiance, ta disponibilité, tu m'as apporté un soutien inestimable. Je tiens à te témoigner ici mon admiration. Un immense et sincère merci pour ton aide scientifique et morale.

Je remercie vivement Monsieur Levelut, Directeur de Recherche au CNRS (Paris), ainsi que Monsieur Maglione, Chargé de Recherche au CNRS (Dijon), pour avoir bien voulu juger cette thèse et d'en avoir accepté, malgré leurs nombreuses occupations, la tâche de rapporteur.

J'exprime mes remerciements à Monsieur Lecomte, Professeur à l'Université de Nancy I, Monsieur Rytz, Directeur du Laboratoire d'Optoélectronique à Sandoz, et Monsieur Höchli d'I.B.M. Zürich pour avoir accepté de faire partie de ce jury. Que Monsieur Höchli accepte mes remerciements pour avoir présidé ce jury.

Je remercie également Madame Glinchuk, Professeur à l'Institut des Sciences des Matériaux de Kiev, d'être présente à ce jury de thèse. Qu'elle accepte ma profonde gratitude pour sa précieuse collaboration sur l'étude des phénomènes de photoconductivité.

Une partie de ce travail a été réalisée grâce aux possibilités expérimentales du Laboratoire Léon Brillouin du C.E.A. de Saclay. Je remercie vivement Monsieur Bernard Hennion, Ingénieur Polytechnicien de ce Laboratoire, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée lors des expériences de diffusion neutronique.

Je tiens à remercier Monsieur Marc Fontana, Professeur à l'Université de Metz et directeur du Laboratoire M.O.P.S., pour m'avoir accueillie dans son Laboratoire ainsi que pour ses conseils et sa sympathie.

Je suis heureuse de remercier tous mes collègues du M.O.P.S. pour la chaleureuse ambiance qui règne, grâce à eux, dans notre Laboratoire. Patrice, merci de m'avoir accueillie dans ton bureau et de m'y avoir supportée avec la bonne humeur qui te caractérise. Jeanine, merci pour ta gentillesse et ton amitié.

## RESUME

### CONTRIBUTION EXPERIMENTALE ET THEORIQUE A L'ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, DYNAMIQUES ET PHOTOCONDUCTRICES DANS $\text{KTaO}_3$ DOPE AU Li

L'objet de la thèse est une étude des propriétés structurales, dynamiques et photoconductrices du système  $\text{KTaO}_3$  dopé au lithium Li (souvent appelé KTL), appartenant à la famille des perovskites  $\text{ABO}_3$  hautement intéressante du point de vue des applications en optique non-linéaire et en photoréfractivité.

Le rôle de l'introduction du Li sur l'apparition d'un ordre dipolaire à courte voire à longue portée, sur les propriétés structurales (transition de phase, nature, mécanisme...) et dynamiques (énergie, amortissement, dispersion des vibrations cristallines...) fait encore l'objet de controverses malgré les nombreux travaux existant sur ce sujet.

Une contribution à la clarification des questions encore soulevées dans le système KTL est apportée par des mesures de spectroscopie Raman et de diffusion inélastique de neutrons thermiques. Des aspects théoriques de dynamique cristalline sont également développés et appliqués modélistiquement dans le but d'interpréter le spectre Raman du second ordre très intense d'une part, et de spécifier le rôle du Li sur le caractère non-linéaire du système d'autre part. L'accroissement de la fréquence du mode mou et la diminution de la contribution non-linéaire à la polarisabilité de l'oxygène lorsque la concentration en Li augmente, montrent que le Li réduit la non-linéarité du système. Ce phénomène est interprété par l'apparition à l'échelle microscopique d'amas polaires induits par le Li. Ces amas rendent les chaînes O-Ta moins rectilignes et entravent les fortes polarisabilités le long de ces chaînes.

L'activation dans le spectre Raman de KTL de raies du premier ordre, en principe interdites par symétrie, est interprétée à l'aide d'une théorie tenant compte des fluctuations polaires relaxationnelles induites par les ions Li décentrés et leur interaction avec le réseau cristallin. Une phase polaire avec des microrégions d'extension spatiale dépendant de la concentration en Li et de la température est mise en évidence. Dans le cas des hautes concentrations, les résultats sont caractéristiques d'une transition de phase cubique-quadratique avec installation d'un ordre à plus longue portée.

Des mesures de photoconductivité dans KTL, avec une énergie d'illumination inférieure à celle de la bande interdite, révèlent l'existence de photocourants nettement supérieurs à  $0.1 \mu\text{A}$  pour des températures inférieures à 80K. Leur intensité est du même ordre de grandeur que celle observée dans les semi-conducteurs classiques et est fortement dépendante de la concentration en Li, de la température et du traitement de l'échantillon. Les résultats expérimentaux sont interprétés de façon satisfaisante grâce à un modèle théorique. Le schéma de structure électronique proposé suppose l'existence de niveaux électroniques dus aux déplacements des oxygènes induits par les ions Li décentrés et à des impuretés de fer non contrôlées.

#### **Mots clefs :**

Transition de phase - Ferroélectricité - Perovskites - Spectroscopie Raman - Spectroscopie Neutronique - Mode mou - Photoconductivité.

## ABSTRACT

### EXPERIMENTAL AND THEORETICAL CONTRIBUTION TO THE STRUCTURAL, DYNAMIC AND PHOTOCONDUCTIVE PROPERTIES IN Li DOPED $\text{KTaO}_3$

The thesis subject is a study of the structural, dynamic and photoconductive properties of the Li doped  $\text{KTaO}_3$  system (often called KTL) which belongs to the perovskites  $\text{ABO}_3$  family, highly interesting for their applications in non-linear optics and in photorefractivity.

The Li introduction role in the occurrence of a short and even a long range dipolar order and in the structural (phase transition, nature, mechanism...) and dynamic (energy, damping, lattice vibration dispersion) properties is still debated in spite of the many studies on this subject.

A contribution to the understanding of the questions still open in the KTL system is given by Raman spectroscopy and thermal inelastic neutron diffusion measurements. A lattice dynamic theory is developed and applied in order to interpret the very intense second-order Raman spectrum on one hand and to specify the Li role in the non-linear character of the system on the other hand. The increase of the soft mode frequency and the decrease of the oxygen polarisability non-linearity with Li concentration augmentation show that the Li ions reduce the non-linearities. This phenomenon is interpreted by the occurrence, at a microscopic scale, of polar clusters induced by the Li. These clusters are placed on the Ta-O chains and restrict the polarisability along these chains.

The first-order Raman lines activation, in principle not allowed by symmetry, is interpreted with a theory taking into account the relaxational polar fluctuations induced by the off-centered Li ions and their interaction with the crystalline lattice. The existence of a polar phase with microregions of spatial extension depending on Li concentration and on temperature is evidenced. For high Li concentrations, the results are characteristic of a cubic to tetragonal phase transition with long-range order.

Photoconductivity measurements in KTL, with light energy lower than the band gap, show the existence of photocurrents higher than  $0.1 \mu\text{A}$  for temperatures lower than 80K. The currents intensities are of the same order as in conventional semi-conductors and are strongly influenced by the Li concentration, the temperature and the sample treatment. Experimental results are satisfactorily interpreted by a theoretical model. The proposed electronic structure scheme assumes the existence of electronic levels due to the oxygen displacement induced by the off-centered Li ions and to uncontrolled iron impurities.

#### Key words :

Phase transition - Ferroelectricity - Perovskites - Raman spectroscopy - Neutron spectroscopy - Soft mode - Photoconductivity

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : PRESENTATION DU SYSTEME <math>\text{KTaO}_3</math> PUR ET <math>\text{KTaO}_3</math> DOPE</b> .....	3
<b>I.1. Le système <math>\text{KTaO}_3</math> pur</b> .....	4
I.1.1. Considérations générales.....	4
I.1.2. Mesures diélectriques.....	4
I.1.3. Résultats de diffusion neutronique.....	5
I.1.4. Résultats Raman et Hyper-Raman .....	10
I.1.5 Conclusion.....	12
<b>I.2. Le système <math>\text{KTaO}_3</math> dopé</b> .....	12
I.2.1. Modifications structurales dues à l'introduction de l'impureté.....	12
2.1.1. Cas de KTN .....	12
2.1.2. Cas de KTNa .....	13
2.1.3. Cas de KTL.....	13
I.2.2. Diagramme de phase des composés $\text{KTaO}_3$ dopés.....	14
2.2.1. Cas de KTN .....	14
2.2.2. Cas de KTNa .....	16
2.2.3. Cas de KTL.....	17
I.2.3. Conclusion.....	17
<b>I.3. Le système KTL</b> .....	18
I.3.1. Mesures en spectrométrie Raman .....	18
I.3.2. Diffraction des rayons X et des neutrons .....	21
I.3.3. Mesures acoustiques .....	23
I.3.4. Polarisation statique.....	24
<b>I.4. Objets de discussion dans KTL</b> .....	27

<b>CHAPITRE II : ETUDE DE <math>\text{KTaO}_3\text{:Li}</math> PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.....</b>	<b>29</b>
<b>II.1. Eléments théoriques sur la spectroscopie Raman.....</b>	<b>30</b>
II.1.1. Aspects généraux.....	30
II.1.2. Théorie classique de la diffusion et effet de la symétrie.....	30
1.2.1. Théorie classique.....	30
1.2.2. Analyse en symétrie.....	34
II.1.3. Théorie quantique et dépendance en température.....	36
II.1.4. Spectre du second ordre.....	38
II.1.5. Spectre Raman du premier ordre activé par les fluctuations de polarisation dues à des défauts.....	39
1.5.1. Considérations introductives.....	39
1.5.2. Expression du spectre premier ordre activé par les défauts dans un formalisme de second ordre.....	41
1.5.3. Description des différentes fluctuations de polarisation.....	42
1.5.4. Expression de $\langle P^\mu(\vec{r})P^\mu(0) \rangle_{q'}$ en terme de corrélation.....	42
1.5.5. Formulation finale de l'intensité lumineuse diffusée.....	43
1.5.6. Etude de deux cas limites dynamique et statique.....	44
<b>II.2. Résultats expérimentaux de spectroscopie Raman.....</b>	<b>45</b>
II.2.1. Conditions expérimentales et échantillons.....	45
2.1.1. Echantillons étudiés.....	45
2.1.2. Conditions de mesure.....	46
II.2.2. Spectres Raman de $\text{KTaO}_3$ pur.....	47
II.2.3. Comparaison à température ambiante du spectre Raman de $\text{KTaO}_3$ pur et des différents cristaux dopés.....	48
II.2.4. Dépendance en température des spectres Raman des cristaux dopés en Nb et Na.....	50
2.4.1. Cas de KTN : $x_{\text{Nb}}=0.8\%$ .....	51
2.4.2. Cas de KTN : $x_{\text{Nb}}=2\%$ .....	52
2.4.3. Cas de KTNa : $x_{\text{Na}}=16\%$ .....	53
II.2.5. Dépendance en température du spectre Raman de $\text{KTaO}_3$ dopé au Li.....	54
2.5.1. Cas de KTL 1%.....	54
2.5.2. Cas de KTL 1.6%.....	55
2.5.3. Cas de KTL 2.6%.....	56
2.5.4. Cas de KTL 3%.....	57
2.5.5. Cas de KTL 5%.....	58

<b>II.3. Analyse des résultats Raman et discussion</b> .....	59
<b>II.3.1 Interprétation du spectre Raman de <math>\text{KTaO}_3</math> pur</b> .....	59
<b>II.3.2. Etude du spectre Raman de KTL</b> .....	59
<b>3.2.1 Procédure de calcul et profil de raies</b> .....	59
<b>3.2.2. Comportement en fréquence des structures supplémentaires</b> <b>apparaissant dans le spectre différence</b> .....	62
<b>3.2.3. Comportement de l'intensité intégrée</b> .....	66
<b>3.2.4. Autre type de traitement pour le pic <math>P_4</math></b> .....	70
<b>3.2.5. Dépendance en température et en concentration de la largeur des raies</b> <b>de diffusion (<math>P_1</math>)</b> .....	72
<b>3.2.6. Discussion des résultats expérimentaux Raman</b> .....	75
<b>II.3.3. Comparaison avec KTN</b> .....	86
<b>3.3.1. Similitudes entre les spectres Raman de KTL et de KTN</b> .....	86
<b>3.3.2. Différences essentielles entre KTL et KTN</b> .....	86

**CHAPITRE III : ETUDE DE  $\text{KTaO}_3:\text{Li}$  PAR DIFFUSION INELASTIQUE DE NEUTRONS**..... 87

<b>III.1. Eléments théoriques sur la diffusion inélastique de neutrons thermiques</b> .....	88
<b>III.1.1. Intêret des neutrons</b> .....	88
<b>III.1.2. Loi de la diffusion des neutrons thermiques</b> .....	88
<b>1.2.1. Potentiel d'interaction entre un neutron et les noyaux</b> .....	88
<b>1.2.2. Section efficace différentielle de diffusion inélastique</b> .....	89
<b>1.2.3. Diffusion cohérente et diffusion incohérente</b> .....	90
<b>1.2.4. Section efficace de diffusion inélastique cohérente</b> .....	91
<b>III.1.3. Le spectromètre à 3 axes</b> .....	94
<b>1.3.1. Principe et description de l'appareil</b> .....	94
<b>1.3.2. Obtention d'un phonon</b> .....	96
<b>1.3.3. Difficultés expérimentales</b> .....	98
<b>III.2. Conditions expérimentales</b> .....	99
<b>III.2.1. Echantillons étudiés</b> .....	99
<b>III.2.2. Conditions de mesure</b> .....	99
<b>III.3. Résultats expérimentaux</b> .....	100
<b>III.3.1. Groupes de neutrons obtenus</b> .....	100
<b>III.3.2. Traitement des groupes de neutrons</b> .....	104

III.3.3. Courbes de dispersion .....	104
III.4. Analyse des résultats expérimentaux obtenus et discussion.....	109
III.4.1. Comparaison des courbes de dispersion obtenues à température ambiante et à plus basse température.....	109
III.4.2. Dépendance en température de la fréquence des phonons TO à $q=0$ .....	111
III.4.3. Etude de la constante d'amortissement $\gamma$ des modes TO et TA en fonction du vecteur d'onde et de la température .....	113
4.3.1. Dépendance de $\gamma$ avec le vecteur d'onde pour les phases paraélectriques.....	113
4.3.2. Dépendance de l'amortissement avec la température et avec la concentration de Li .....	117
4.3.3. Comparaison avec les résultats de spectroscopie Raman.....	118
III.4.4. Dépendance en température du mode TA et calcul des constantes élastiques .....	118
4.4.1. Comportement global de la branche TA.....	118
4.4.2. Calcul de la constante élastique $C_{44}$ .....	119
III.5 Conclusion .....	121
<b>CHAPITRE IV : MESURES DE PHOTOCONDUCTIVITE SUR <math>\text{KTaO}_3:\text{Li}</math></b> .....	<b>123</b>
IV.1. Conditions expérimentales.....	124
IV.1.1. Echantillons étudiés.....	124
IV.1.2. Conditions de mesure.....	124
IV.2. Résultats expérimentaux.....	125
IV.2.1. Influence du dopant sur la photoconductivité.....	125
IV.2.2. Influence du procédé de refroidissement des échantillons sur le photocourant dans KTL.....	126
IV.2.3. Dépendance temporelle du photocourant.....	128
IV.2.4. Influence de la puissance laser sur la photoconductivité .....	128
IV.2.5. Dépendance en température du photocourant .....	131
IV.2.6. Résultats obtenus avec un autre type d'électrodes .....	131
IV.3. Explication du photocourant dans KTL par un modèle de structure électronique ...	138
IV.3.1. Caractéristiques communes du photocourant dans KTL.....	138

IV.3.2. Calcul des niveaux d'impuretés de l'ion $O^{2-}$ introduits par la distorsion du réseau .....	139
3.2.1. Modèle de distorsion du réseau cristallin.....	139
3.2.2. Calcul du niveau d'impuretés $O^{2-}$ .....	141
3.2.3. Conséquences et analyses .....	143
IV.3.3. Modèle des niveaux d'impuretés dans la bande interdite.....	145
IV.3.4. Dépendance en température du photocourant .....	147
IV.4. Analyse des valeurs du photocourant observées dans KTL .....	148
IV.4.1. Température d'apparition du photocourant .....	148
IV.4.2. Dépendance en température et en champ électrique du photocourant.....	149
IV.4.3. Dépendance en concentration du photocourant.....	152
IV.5. Conclusion.....	152
<b>CHAPITRE V : ETUDE DE KTL PAR UN MODELE THEORIQUE DE DYNAMIQUE CRISTALLINE NON-LINEAIRE .....</b>	<b>154</b>
V.1. Rappels théoriques .....	155
V.1.1. Modèle de la coquille.....	155
V.1.2. Modèle de dynamique cristalline à polarisabilité d'oxygène non-linéaire.....	157
V.1.3. Utilisation de ce modèle de dynamique cristalline.....	160
V.2. Calcul des courbes de dispersion de $KTaO_3$ et du système KTL.....	161
V.2.1. Paramètres utilisés .....	161
V.2.2. Comparaison des courbes de dispersion des phonons TO et TA expérimentales et calculées dans la direction [100] .....	162
V.3. Etude du caractère non-linéaire du système.....	165
V.3.1. Ajustement des paramètres $k_{OB}(T)$ .....	165
V.3.2. Calcul de $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$ .....	168
V.3.3. Calcul de $k_{OB}^{(2)}$ et $k_{OB}^{(4)}$ .....	169
V.3.4. Origine physique de l'atténuation des non-linéarités par l'introduction de Li. ....	170
V.4. Calcul des densités d'états à un phonon, à deux phonons et du spectre Raman du second ordre .....	171
V.4.1. Densité d'états à un phonon .....	171

V.4.2. Densité d'états à deux phonons .....	172
V.4.3. Spectre Raman du second ordre.....	173
4.3.1. Expression de l'intensité Raman du second ordre .....	173
4.3.2. Comparaison des spectres théoriques et expérimentaux à température ambiante .....	174
V.5. Conclusion .....	176
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>177</b>

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

# INTRODUCTION

Les composés perovskites  $ABO_3$  présentent un ensemble de propriétés physiques d'un grand intérêt à la fois du point de vue fondamental et du point de vue technologique. A ce titre, ils ont, durant les dernières décennies, fait l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales et théoriques sur :

- la synthèse chimique et en phase condensée sous différentes formes ( poudre, céramique, cristal, couches minces )
- la structure cristalline ainsi que les séquences, les natures et les mécanismes des transitions de phases
- les propriétés électriques et diélectriques en connexion avec leur structure, leur état de pureté et en fonction d'éventuels dopants
- les propriétés polaires, ferroélectriques, antiferroélectriques
- les propriétés optiques linéaires et non-linéaires
- leur structure électronique...

Parmi cette famille extrêmement riche de substances, le système basé sur le tantalate de potassium  $KTaO_3$  est d'un intérêt particulier dans la mesure où la substitution de l'ion A par d'autres ions tels que Ag, Na, Li ou de l'ion B par des ions tels que Nb modifie considérablement toutes les propriétés physiques du système.

Nous nous intéressons ici plus particulièrement au système  $KTaO_3$  dopé au lithium Li (souvent et par la suite appelé KTL). Comme les autres  $ABO_3$  purs ou dopés, ce système a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques et fait office actuellement de composé type dans l'étude des VERRES DIPOLAIRES.

Cette notion de "verres dipolaires" a pris son origine dans son équivalent magnétique : les VERRES DE SPINS, qui sont des systèmes magnétiques dans lesquels, à cause de désordres de type chimique ou structural, l'installation d'un ordre à longue portée est empêchée. Le matériau présente alors une "transition de gel" dans un état frustré dans lequel les spins sont alignés dans des directions aléatoires.

Le système KTL possède les propriétés caractéristiques des verres dipolaires électriques et cela à cause de l'introduction d'ions Li qui fournit deux éléments indispensables :

- un désordre structural aléatoire entraînant la création d'amas dipolaires
- une frustration entraînant une structure gelée

Par la présente étude nous allons focaliser plus particulièrement notre attention sur les problématiques suivantes :

- quelle est la connexion, selon la concentration en Li et en fonction de la température, de l'apparition d'un ordre dipolaire courte voire longue portée dans KTL avec les propriétés structurales du réseau (transition de phase, nature, mécanisme...), cristallines et ses caractéristiques dynamiques (énergie, amortissement, dispersion des vibrations cristallines...)?
- comment ces influences se manifestent-elles sur le spectre de diffusion lumineuse ?
- en quoi l'introduction de Li a-t-elle une influence déterminante sur les anharmonicités du système et quel en est le mécanisme physique ?
- pourquoi le Li rend le système photoconducteur et en quoi la structure "verre dipolaire" influence-t-elle cette propriété ?

Afin de clarifier ces différentes questions, nous présentons dans ce mémoire des mesures expérimentales de spectroscopie Raman, de diffusion inélastique neutronique et de photoconductivité ainsi que des aspects théoriques de dynamique cristalline.

Le premier chapitre de ce mémoire propose une synthèse des travaux existant sur les systèmes  $\text{KTaO}_3$  pur et  $\text{KTaO}_3$  dopé. Les études concernant KTL sont présentées plus en détail afin de mettre en évidence les différentes questions connectées à notre problématique et que ces systèmes soulèvent encore.

Dans le chapitre II, nous présentons des résultats obtenus par spectroscopie Raman. La variation de l'intensité intégrée et de la fréquence des structures additionnelles dues au Li est étudiée en fonction de la concentration en Li et de la température. Un modèle théorique analysant l'influence des défauts sur les fluctuations de polarisation est proposé.

Dans le chapitre III, nous reportons des mesures de diffusion inélastique de neutrons thermiques visant à mesurer les courbes de dispersion des deux modes basses fréquences TA et TO. Nous analysons ces résultats, en comparaison avec ceux de spectroscopie Raman.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de la photoconductivité dans KTL. Une étude systématique est menée en fonction de la température et de la concentration en Li. Ces photocourants sont interprétés à l'aide d'un modèle de structure électronique et de niveaux de défauts dans la bande interdite faisant intervenir le déplacement des ions oxygène, premiers voisins du Li.

Dans le dernier chapitre, nous utilisons les calculs théoriques de dynamique cristalline non-linéaire afin de dégager le rôle spécifique de l'introduction du lithium dans la matrice de  $\text{KTaO}_3$  pur et son influence sur le caractère non-linéaire du système. Ce modèle est également employé pour calculer les densités d'états de phonons ainsi que le spectre Raman du second ordre particulièrement intense dans KTL.

# CHAPITRE I

## PRESENTATION DU SYSTEME $\text{KTaO}_3$ PUR ET $\text{KTaO}_3$ DOPE

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les principales propriétés physiques des systèmes  $\text{KTaO}_3$  pur et  $\text{KTaO}_3$  dopé. La sélection et la synthèse des différents travaux entrepris sur ces cristaux servira de support dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux et théoriques.

En ce qui concerne le système  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  (KTL) plus particulièrement, nous définissons ici les objectifs de notre étude et nous précisons la complémentarité de cette dernière par rapport aux travaux antérieurs.

## I.1. Le système $\text{KTaO}_3$ pur

### I.1.1. Considérations générales

Le système  $\text{KTaO}_3$  appartient à la famille perovskite  $\text{ABO}_3$  de structure cubique dont le groupe d'espace est  $\text{O}_h^1$ . Les ions  $\text{K}^+$  occupent les sommets, les ions oxygène  $\text{O}^{2-}$  le centre des faces et l'ion  $\text{Ta}^{5+}$  le centre du cube. Cette structure étant centrosymétrique, le cristal est paraélectrique et le reste, même quand on le refroidit à une température proche du zéro absolu.

Cependant, lorsque la température décroît, sa susceptibilité diélectrique augmente rapidement et atteint une valeur de l'ordre de 4000 à 4K (*Triebwasser (1959), Wemple (1965), Lines et Glass (1977)*). Cette augmentation est attribuée à une instabilité du réseau mise en évidence par *Fleury et Worlock (1967,1968)* par effet Raman sous champ électrique. La descente en température s'accompagne également d'un amollissement d'un mode ferroélectrique. Comme le montre la figure I.1, ce mode mou est sous amorti et se stabilise aux basses températures autour de  $15\text{cm}^{-1}$  (*Vogt et Uwe (1984), Fleury et Worlock (1968)* )

Ce comportement, caractéristique de l'approche d'une transition de phase ferroélectrique, mais à une température si basse qu'elle n'a jamais pu être atteinte, a valu à  $\text{KTaO}_3$  l'appellation de ferroélectrique naissant ou "incipient".

L'application d'une pression uniaxiale (*Uwe et al (1973,1975)*) ou l'introduction d'impureté par substitution dans le réseau permet de rendre  $\text{KTaO}_3$  ferroélectrique à une température non nulle.

### I.1.2. Mesures diélectriques

De nombreux résultats sur les mesures diélectriques dans  $\text{KTaO}_3$  existent dans la littérature. Le tableau I.1. (d'après *Rytz(1983)*), où certains de ces résultats sont reportés (*Hulm et al (1950), Wemple (1965), Fleury et Worlock(1967), Kahng et Wemple (1965), Wemple et al (1966), Rupprecht et Bell (1964), Hannon (1967), Demurov et Venevtsev(1971), Abel (1971), Samara et Morosin (1973), Lowndes et Rasgoti (1973), Fujii et Sakudo (1976), Siegwarth et al (1976)*) montre que les valeurs observées de la constante diélectrique sont très "fluctuantes" et dépendent fortement des impuretés, involontairement introduites lors de la croissance et la préparation des échantillons, dans la matrice de  $\text{KTaO}_3$  pur.

A des températures supérieures à 30K, la constante diélectrique statique a un comportement en accord avec la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon_0 = B + C(T - T_0)^{-1}$$

où  $T_0$  est la température de Curie

A  $T < 30K$ , à cause de l'influence des fluctuations quantiques sur les mouvements des ions, des déviations sensibles par rapport à cette loi apparaissent. La constante diélectrique est alors déterminée grâce à la formule de Barrett (1952) :

$$\epsilon_0 = B + C(0.5 | T_1 \coth(T_1/2T) - T_0 |)^{-1/2}$$

La paramètre  $T_1$  (=55K) donne la limite supérieure de l'intervalle de température où les effets quantiques peuvent se manifester.

*Maglione et al (1987)* ont mesuré la constante diélectrique dans  $KTaO_3$  à hautes fréquences ( $10^6 \text{Hz} < f < 10^9 \text{Hz}$ ). Il a été mis en évidence que la dispersion de la constante diélectrique, maximale à 4K, est caractéristique d'une relaxation de Debye de type monodisperive :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau_D)$$

avec : -  $\epsilon_s = \epsilon$  (1MHz)

-  $\epsilon_\infty = \epsilon$  (1GHz)

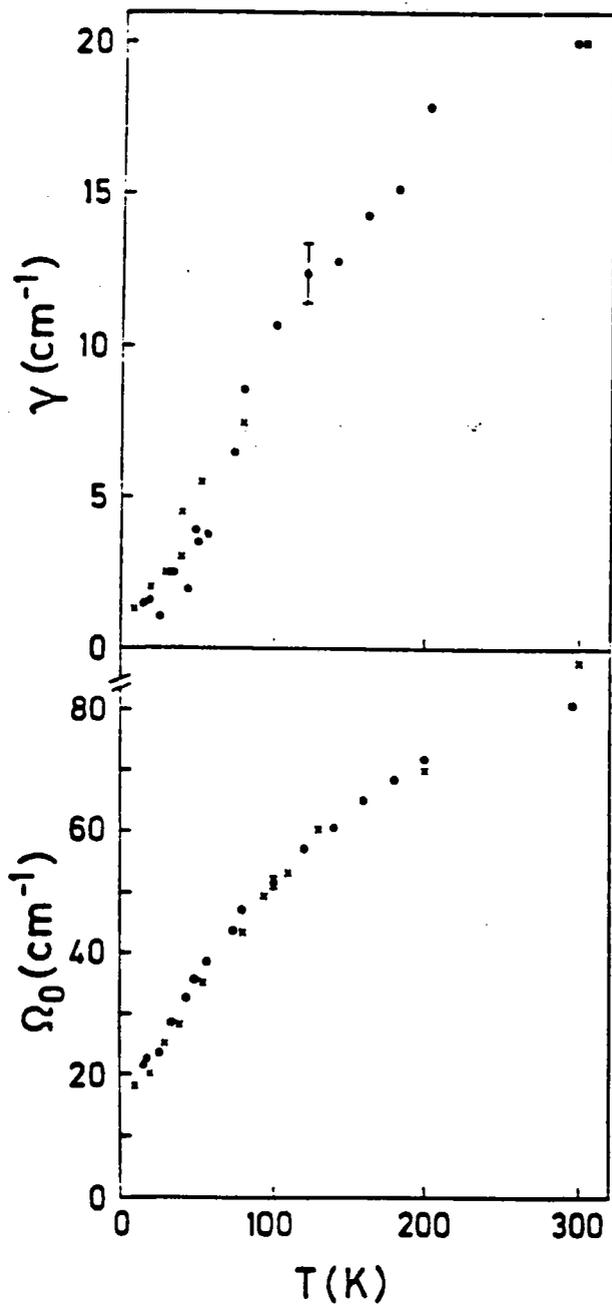
-  $\tau_D$  temps de relaxation de l'ordre de  $10^{-8} \text{s}$

Cette relaxation dipolaire semble être fortement influencée par la relaxation de l'ion  $Ta^{5+}$  : des mesures RMN effectuée par *Rod et al (1988)* ont montré que ces ions se trouvent, en dessous de 40K, dans un environnement à symétrie non cubique sur une échelle de temps supérieure à  $10^{-7} \text{s}$ .

### I.1.3. Résultats de diffusion neutronique

Différentes mesures de diffusion inélastique de neutrons thermiques ont été effectuées dans  $KTaO_3$  pur.

*Shirane et al (1967)* ont étudié plus particulièrement la dépendance en température du mode transverse optique basse fréquence dans la direction [100], entre 4K et 295K. A 295K, son énergie en  $q=0$  est de  $10.7 \pm 0.3 \text{ meV}$  (soit  $86.3 \pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui est en accord avec les mesures optiques de *Miller et Spitzer (1963)*. Le comportement anormal de ce mode à 4K ( $\omega_{TO} = 25 \text{ cm}^{-1}$  en  $q=0$ ) est expliqué par l'apparition d'une transition de phase autour de 10K.



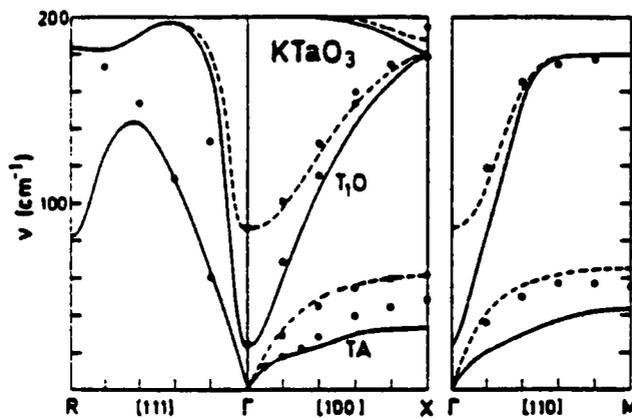
**Figure I.1.** : Variation en fonction de la température de la fréquence  $\Omega_0$  et de l'amortissement  $\gamma$  du mode mou dans  $\text{KTaO}_3$  ( x : Fleury et Worlock (1968); • : Vogt et Uwe (1984) )

	Measured T interval	T <sub>c</sub>	ε <sub>max</sub>	ε = (A + B) / (T - T <sub>0</sub> )			Experimental conditions			
				A	B	T <sub>0</sub>				
KTaO <sub>3</sub>	Hulm et al. 1950	1.3 - 80 K	13.2 K	5 600		61 000 K	14.0 K	52 < T < 85 K		Impurities (?)
		12 - 80 K	13.2 K	4 050		83 000 K	14.6 K	52 < T < 85 K		
KTaO <sub>3</sub>	Wemple 1965 Fleury and Worlock 1967	1.6 - 295 K	-	4 430	48	57 000 K	4 K	30 < T	200 kHz	50 ppm Na, Fe; 300 ppm Nb c Ω <sub>s</sub> <sup>2</sup> = 1.64 10 <sup>-6</sup> cm <sup>-2</sup>
KTaO <sub>3</sub>	Kahng and Wemple 1965	4.2 K		4 430				E = 0		Electric field
				2 450				E = 10 kV/cm		dependence
KTaO <sub>3</sub>	Wemple et al. 1966	300 K				12 300 kbar	-51 kbar	p < 37 kbar		c = B/(p-p <sub>0</sub> )
KTaO <sub>3</sub>	Rupprecht and Bell 1964	80 - 303 K			39	59 900 K	2.8 K		8.2 - 12.4 GHz	
KTaO <sub>3</sub>	Hannon 1967	4.2 - 300 K	-	4 000	60	33 000 K	27 K	60 < T		Fe, Ni doped crystals
KTaO <sub>3</sub>	Demurov and Venevtsev 1971	4.2 - 300 K	10 K	35 000					50 kHz	Impurities (?)
KTaO <sub>3</sub>	Abel 1971	4.2 - 300 K	-	3 700	48.3	55 200 K	11.8 K		100 kHz	
								p < 26 kbar		
KTaO <sub>3</sub>	Samara and Morosin 1973	4.2 - 500 K	-	3 850	47.5	54 500 K	13.1 K		100 kHz	c Ω <sub>s</sub> <sup>2</sup> = 1.81 10 <sup>-6</sup> cm <sup>-2</sup>
								p < 4 kbar		
KTaO <sub>3</sub>	Lowndes and Rastogi 1973	2 - 300 K	-	3 800	51.7	51 000 K	6.3 K	30 < T	1 - 100 kHz	
								9 900 kbar	-42.92kbar	p < 12 kbar
KTaO <sub>3</sub>	Fujii and Sakudo 1976	4.2 - 300 K		4 600				E = 0	10 kHz	Electric field
				2 500				E = 10 kV/cm		dependence
KTaO <sub>3</sub>	Sieqwarth et al. 1976	1 - 77 K	3 K	3 800					1 - 100 kHz	

Tableau I.1. : Quelques mesures de constantes diélectriques dans KTaO<sub>3</sub> pur (Rytz (1983))

*Axe et al (1970)* ont mis en évidence une forte dépendance en température de la fréquence et de la section efficace de diffusion des phonons TA et TO dans la direction [100]. Ils interprètent ce phénomène par un couplage quasi-harmonique entre ces deux modes.

La mesure des courbes de dispersion des modes TA et TO<sub>1</sub> dans KTaO<sub>3</sub> pur a également été entreprise par *Comés et Shirane (1972)*. L'anisotropie des courbes de dispersion obtenues est attribuée à des forces de type dipolaire le long des directions [100] et à l'interaction entre le mode optique et le mode acoustique, restreinte à ces mêmes directions. La figure I.2. montre la comparaison entre leurs résultats et les calculs entrepris par *Migoni et Bilz (1977)*. Ces calculs sont basés sur un modèle anharmonique à polarisabilité d'oxygène non-linéaire (*Migoni et al (1976,1978)*) sur lequel nous allons revenir plus loin.



**Figure I.2.** : Branches TO et TA dans KTaO<sub>3</sub> pur : comparaison des résultats théoriques obtenus par *Migoni et Bilz (1977)* à 20K (ligne continue) et à 300K (ligne pointillée) avec les mesures de diffusion inélastiques neutroniques de *Comés et Shirane (1972)* (points •)

Une étude plus complète des courbes de dispersion dans KTaO<sub>3</sub> a été menée par *Currat et al (1985)*. Les branches transverses et longitudinales ont été mesurées dans les trois directions principales  $[\xi, 0, 0]$ ,  $[\xi, \xi, 0]$  et  $[\xi, \xi, \xi]$ , pour des températures comprises entre 4K et 1220K. La figure I.3. résume les courbes de dispersion obtenues dans KTaO<sub>3</sub> à 296K et rappelle, pour comparaison, les résultats neutron obtenus par *Comés et Shirane (1972)*, les calculs de *Migoni et al (1976)* ainsi que les courbes de dispersion de SrTiO<sub>3</sub> (*Stirling (1972)*, *Stirling et Currat (1976)*). Il faut noter sur cette figure un "anticrossing" des courbes de dispersion dans certaines directions, résultant d'interactions entre les différents modes de la même symétrie. D'autre part, certaines portions des courbes de dispersion sont plates, ce qui entraîne une grande densité d'états pouvant contribuer à l'observation de raies intenses dans la diffusion Raman du premier et du second ordre. La différence importante entre les courbes de dispersion de KTaO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub> est attribuée aux différences entre les masses ioniques.

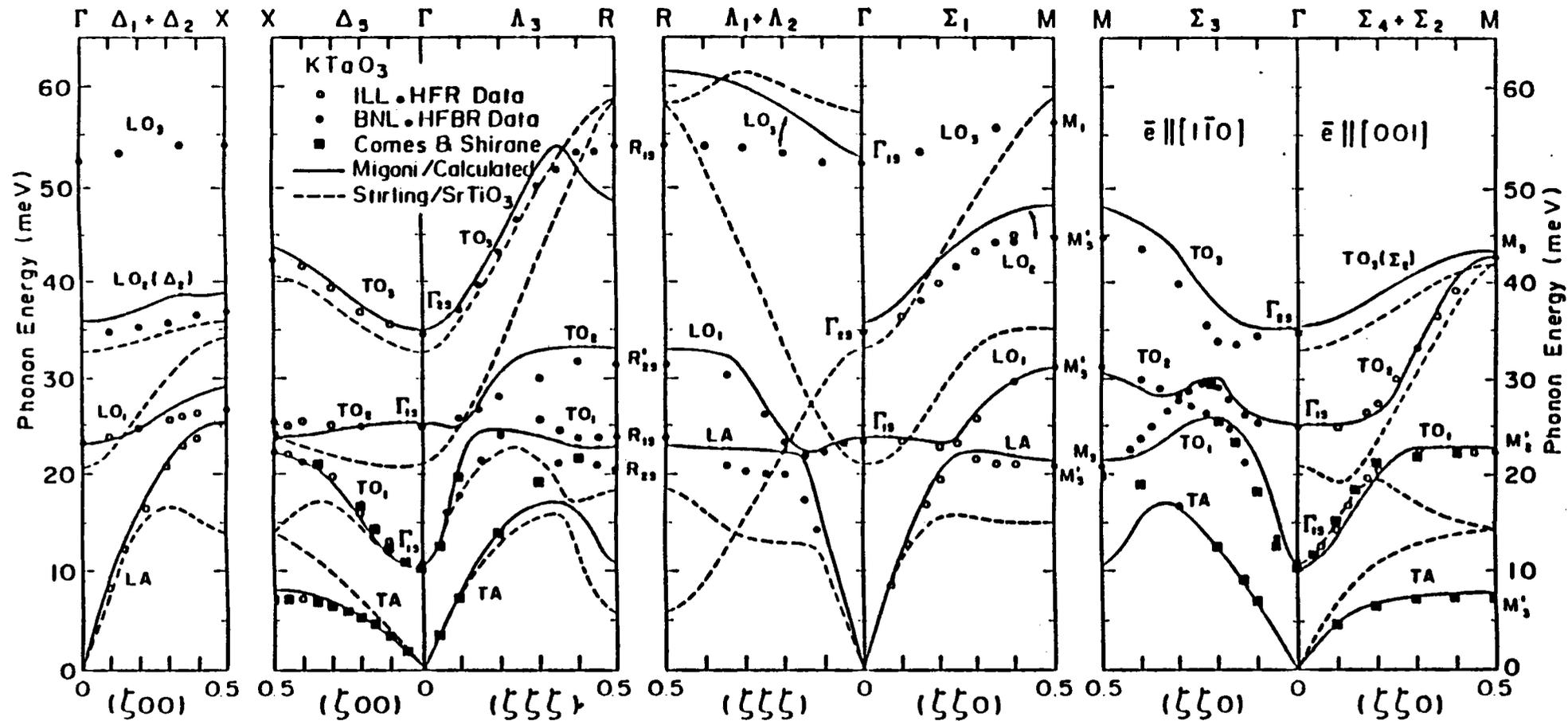


Figure 1.3. : Courbes de dispersion dans  $\text{KTaO}_3$  à 296K. Les points  $\bullet$  et  $\circ$  représentent les données obtenues par Currat et al (1985) à l'ILL (Institut Laue Langevin) et au BNL (Brookhaven National Laboratory) respectivement. Les carrés rappellent les mesures de Comés et Shirane (1972). Les calculs de Migoni et al (1976) sont représentés par les lignes continues. Les lignes en pointillés montrent les courbes de dispersion de  $\text{SrTiO}_3$  mesurées par Stirling (1972) et par Stirling et Currat (1976).

### I.1.4. Résultats Raman et Hyper-Raman

En accord avec *Nilsen et Skinner (1967)* qui ont enregistré le spectre Raman de  $\text{KTaO}_3$  pur pour des températures comprises entre 300K et 8K, le spectre obtenu, représenté sur la figure I.4., peut être interprété en termes de processus de diffusion du second ordre, provenant pour la plupart des bords et centre de zone de Brillouin où la densité d'états à deux phonons est très grande. Aucun spectre Raman du premier ordre n'a été observé, en accord avec les règles de sélection de la structure cubique pérovskite.

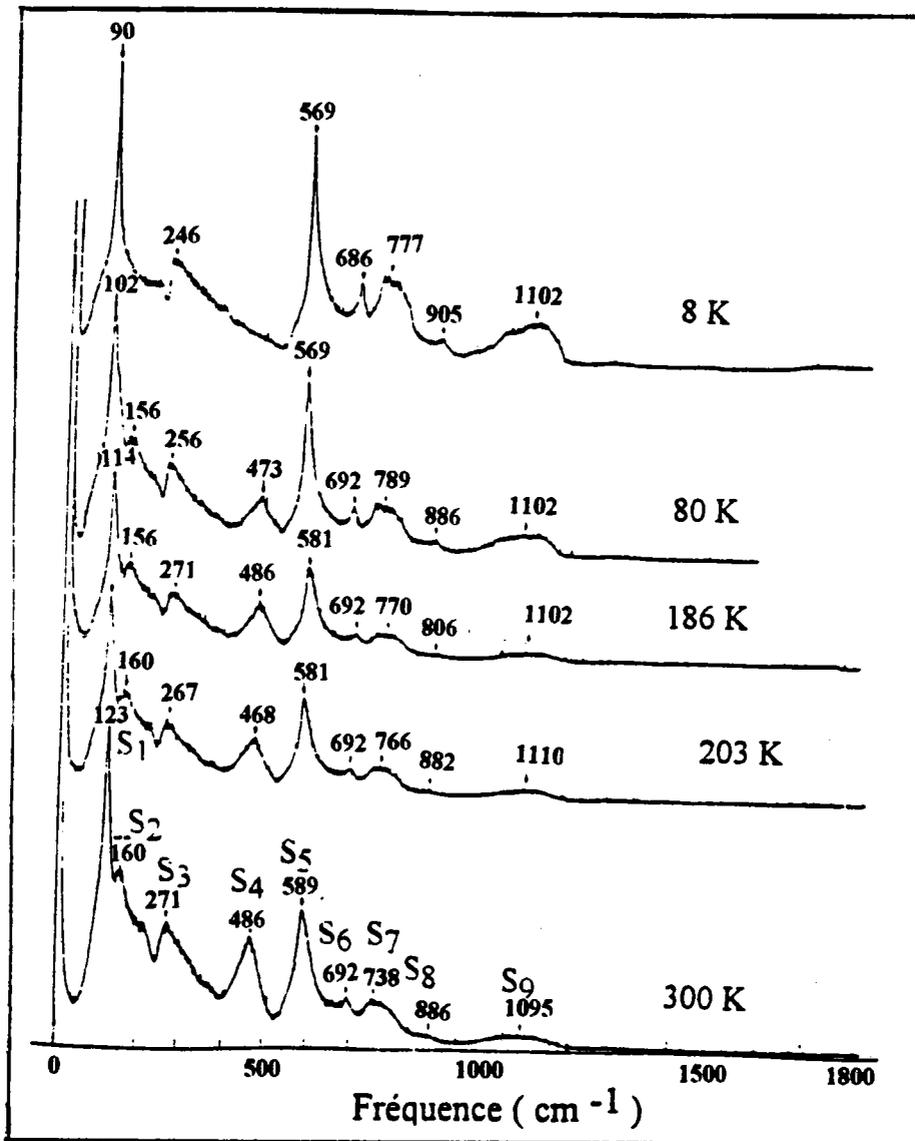


Figure I.4. : Spectre Raman de  $\text{KTaO}_3$  pur entre 300K et 8K (*Nilsen et Skinner (1967)*). Les symboles  $S_1$  à  $S_9$  ont été rajoutés sur le spectre à 300K pour comparaison avec les résultats de *Kugel et al (1988)*

En accord avec ces résultats et avec les calculs de *Migoni et al (1976,1978)*, *Kugel et al (1988)* ont montré que les principales structures apparaissant dans le spectre de  $\text{KTaO}_3$  pur peuvent être attribuées aux processus de diffusion reportés dans le tableau I.2.

Raman du second ordre			Energie d'un phonon	
Symbol	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	Affectation	Affectation	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )
S <sub>1</sub>	119	2TA(X)	TA(X)	≈60
S <sub>2</sub>	160	TO <sub>2</sub> (X)-TA(X)	TO <sub>2</sub> (X)	≈220
S <sub>3</sub>	272	TO <sub>2</sub> (X)+TA(X)		
S <sub>4</sub>	460	TO <sub>3</sub> (X)-TA(X)	TO <sub>3</sub> (X)	≈520
S <sub>5</sub>	584	TO <sub>3</sub> (X)+TA(X)	TO <sub>1</sub> (X)	≈180
S <sub>6</sub>	695	TO <sub>3</sub> (X)+TO <sub>3</sub> (X)		
S <sub>7</sub>	763	TO <sub>3</sub> (X)+TO <sub>2</sub> (X)		
S <sub>8</sub>	875	2LO <sub>2</sub> (X,Γ)	LO <sub>2</sub> (X,Γ)	≈440
S <sub>9</sub>	1093	2TO <sub>3</sub> (Γ)	TO <sub>3</sub> (Γ)	≈550

Tableau I.2 : Affectations des structures S<sub>1</sub> à S<sub>9</sub> aux différents phonons (*Kugel(1988)*) et énergies dérivées d'un phonon.

*Prater et al (1981)* ont observé le spectre Raman de  $\text{KTaO}_3$  jusqu'à 4.2K et concluent que les deux épaulements du pic 2TA du côté des basses fréquences sont induits par le désordre intrinsèque ou par des impuretés rémanentes présentes même dans le cristal pur. Un de ces épaulements apparaît à une fréquence en accord avec des mesures neutroniques (*Shirane(1967)*) et a été attribué à une diffusion du premier ordre par la branche TO.

Par mesures de spectrométrie Raman entre 100K et 2K sur  $\text{KTaO}_3$ , *Uwe et al (1986)* ont mis en évidence l'existence de microrégions ferroélectriques, impliquant la présence de défauts très dilués rompant la symétrie. Aucune hypothèse n'est émise sur la nature de ces défauts. *Yacoby (1978)* avait préalablement supposé l'existence de ces microrégions ferroélectriques mais aucune détermination quantitative de leur taille n'avait été faite. *Uwe et al (1986)* montrent que la taille de ces microrégions augmente considérablement quand la température diminue : à 100K,  $R_0/a = 1.3$  alors que ce rapport vaut 4 à 2K (où  $R_0$  est la taille d'une région et  $a$  le paramètre de maille).

Vogt (1990) a également entrepris des mesures Hyper-Rayleigh sur  $\text{KTaO}_3$  en fonction de la géométrie de diffusion et pour des températures comprises entre 200K et 10K. Il montre que quelle que soit la configuration de diffusion, la dépendance en température de l'intensité Hyper-Rayleigh est donnée par la relation  $(A+B\Omega_0^{-2})^2$  où la fréquence du mode mou est le seul paramètre dépendant de la température. Il distingue deux contributions à la diffusion Hyper-Rayleigh : d'une part, une contribution indépendante du vecteur d'onde mais fortement dépendante de la température qui provient de microrégions ; d'autre part, une contribution dépendant du vecteur d'onde mais indépendante de la température résultant du champ électrique macroscopique associé aux moments dipolaires des défauts.

## **I.1.5. Conclusion**

Ces différents travaux confirment l'absence de transition de phase dans  $\text{KTaO}_3$  pur à une température observable expérimentalement. Le spectre Raman de  $\text{KTaO}_3$  pur est interprété comme étant dû uniquement à des processus du second ordre. Néanmoins, des impuretés, involontairement introduites dans la matrice de  $\text{KTaO}_3$  pur, peuvent conduire à une rupture de la symétrie cubique provoquant l'apparition de raies du premier ordre normalement interdites. Cette rupture de symétrie est souvent interprétée en termes de microrégions ferroélectriques ou microdomaines. Les conditions d'élaboration et la provenance des échantillons étudiés semblent jouer un rôle prépondérant dans l'apparition de ces effets.

## **I.2. Le système $\text{KTaO}_3$ dopé**

### **I.2.1 Modifications structurales dues à l'introduction de l'impureté**

Dans le cas de  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN),  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$  (KTNa) ou  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  (KTL), l'introduction de l'impureté Nb, Na ou Li respectivement se fait toujours par substitution mais ces impuretés n'induisent pas toutes les mêmes modifications dans le réseau.

#### **2.1.1. Cas de KTN**

Les ions  $\text{Nb}^{5+}$  occupent les sites  $\text{Ta}^{5+}$ . La différence entre les rayons de ces deux ions est négligeable. En effet  $(r_{\text{Ta}}-r_{\text{Nb}})/r_{\text{Ta}}=0.04$ , ce qui entraîne une position très faiblement décentrée du Nb par rapport à celle du Ta. Les ions Nb se déplacent le long d'une des huit directions équivalentes [111] (Chase et al (1985), Fontana, Métrat et al (1984)).

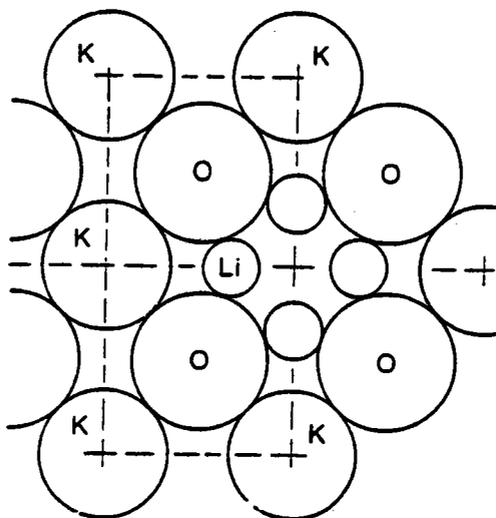
### 2.1.2. Cas de KTNa

Les ions  $\text{Na}^+$  se substituent aux ions  $\text{K}^+$ . Leur rayon étant plus faible que celui des ions  $\text{K}^+$  ( $(r_{\text{K}}-r_{\text{Na}})/r_{\text{K}}=0.3$ ), ils occupent une position décentrée par rapport à celle des ions  $\text{K}^+$  (Davis (1972), Yacobi et Just (1974)), dans une des 6 directions équivalentes [100]. Ce déplacement des ions  $\text{Na}^+$  par rapport aux ions  $\text{K}^+$  n'est néanmoins que de  $0.04\text{\AA}$  (Höchli et Rigamonti (1983)) et de grandes concentrations en Na sont nécessaires pour observer les effets de ce décentrage.

### 2.1.3. Cas de KTL

Les ions  $\text{Li}^+$  se substituent aux ions  $\text{K}^+$ . La petite taille des ions  $\text{Li}^+$  par rapport à celle des ions  $\text{K}^+$  ( $r_{\text{Li}}=0.69\text{\AA}$ ,  $r_{\text{K}}=1.3\text{\AA}$  soit  $(r_{\text{K}}-r_{\text{Li}})/r_{\text{K}}=0.55$ ) explique la position fortement décentrée du  $\text{Li}^+$  (Yacobi et Just (1974)) par rapport au potassium dans une direction [100]. La figure 1.5 illustre la position des différents ions dans KTL.

Le déplacement de l'ion  $\text{Li}^+$  par rapport à l'ion  $\text{K}^+$  est estimé à  $1.2\text{\AA}$  (Van der Klink et Khanna (1984)). L'ion  $\text{Li}^+$  porte donc un moment dipolaire important, qui interagit avec le réseau et avec les dipôles des ions  $\text{Li}^+$  voisins et la réponse diélectrique d'un ion individuel dans KTL est plus forte que dans KTNa.



**Figure 1.5.** : Coupe dans le plan [100] de KTL. Les rayons des ions sont dessinés à l'échelle, la distance entre deux ions  $\text{K}^+$  étant de  $4\text{\AA}$ . Sur les 4 positions décentrées indiquées (auxquelles il faut en ajouter deux en dehors du plan), seulement une est occupée par le Li (d'après Höchli et Maglione (1989)).

## I.2.2. Diagramme de phase des composés $\text{KTaO}_3$ dopés

Le diagramme de phase donne les températures de transition  $T_C$  en fonction de la concentration  $x$  d'ions en substitution. Généralement  $T_C=f(x)$  est une relation linéaire. Néanmoins, il existe une concentration  $x_c$  critique en dessous de laquelle cette relation n'est plus linéaire et la température  $T_C$  décroît beaucoup plus vite que  $x$ . D'après *Höchli et al (1977)*  $T_C$  est de la forme  $T_C=K(x-x_c)^{1/2}$  où  $K$  est un facteur de proportionnalité. La région où s'opère cette déviation est appelée limite quantique.

### 2.2.1. Cas de KTN :

KTN était considéré comme un ferroélectrique ordonné (*Lines et Glass (1977)*, *Rytz (1983)*) jusqu'à ce que *Samara (1984)* montre une dispersion diélectrique sous l'application d'une pression hydrostatique. Il a attribué ces observations à des effets de désordre de type vitreux : en extrapolant ces résultats à pression nulle, Samara a supposé que le Nb reste décentré pendant des temps infiniment longs et que la corrélation est limitée à des échelles microscopiques. De nombreux travaux ont été entrepris sur KTN mais, malgré ces investigations intensives et particulièrement pour les faibles concentrations en Nb ( $x \leq 0.02$ ), la nature et le mécanisme de la transition de phase font toujours l'objet de controverses. La figure I.6 montre le diagramme de phase de  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  pour toute la gamme de concentrations  $0 \leq x \leq 1$  (*Rytz (1983)*).

Plus récemment, *Bouziane (1994)* a effectué des mesures Raman, diélectriques et de transmission sur KTN. Elle a proposé, à partir de ses mesures ainsi que des résultats obtenus par d'autres auteurs (*Imry et Ma (1975)*, *Kleeman et al (1985)*, *Toulouse et al (1992)*, *Sommer et al (1990)*, *Arndt (non publié)*), un diagramme de phase complémentaire. Dans ce diagramme, présenté sur la figure I.7., les numéros 1 à 10 correspondent aux différents auteurs ayant obtenus ces résultats :

Numéro	$x_{\text{Nb}}$	Référence
6	0.009	Imry et Ma (1975)
7	0.012	Kleeman et al (1985) Toulouse et al (1992)
8	0.017	Sommer et al (1990)
1	0.02	Bouziane (1994)
9	0.03	Sommer et al (1991)
2	0.04	Bouziane (1994)
10	0.06	Arndt (non publié)
3	0.076	Bouziane (1994)
4	0.09	Bouziane (1994)
5	0.11	Bouziane (1994)

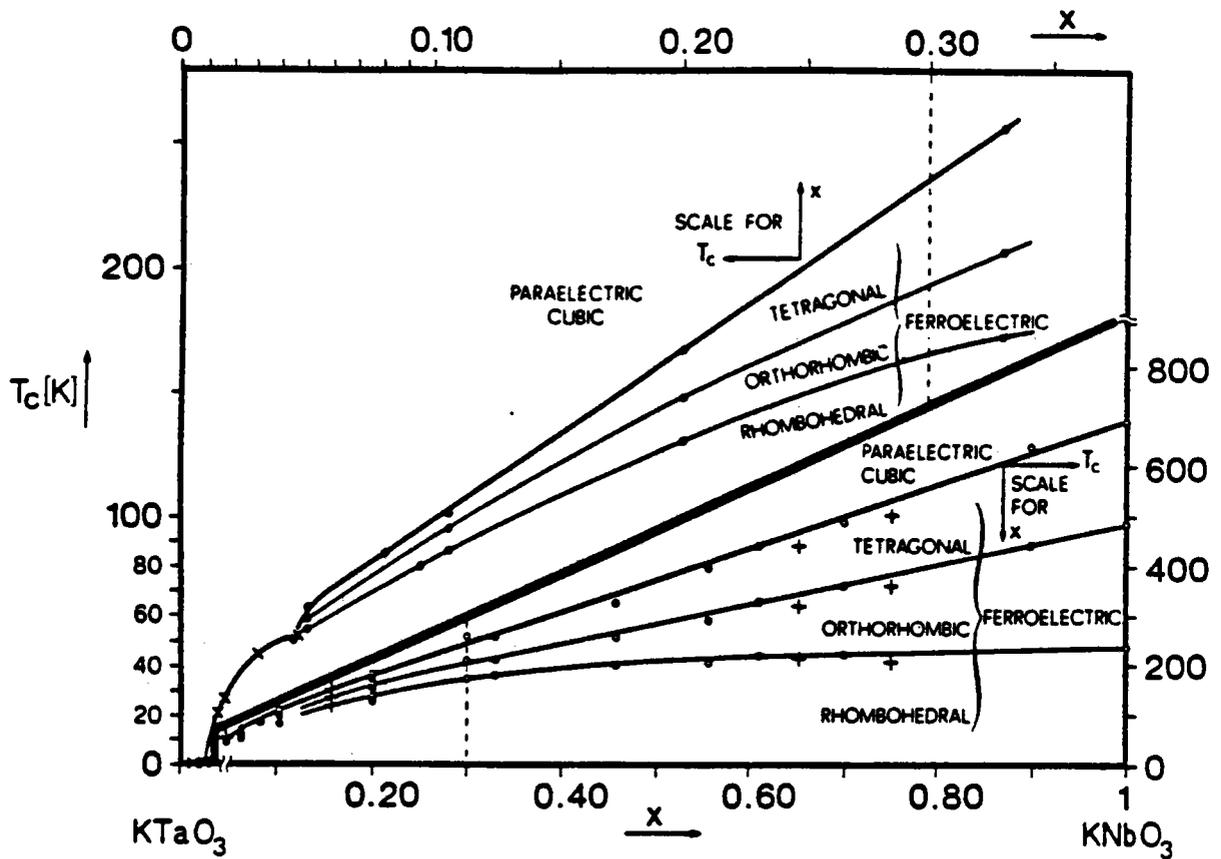


Figure I.6 : Diagramme de phase de KTN (Rytz(1983)). Les points expérimentaux  $\circ$ ,  $\bullet$ ,  $+$  et  $\times$  sont tirés respectivement de *Triebwasser (1959)*, *Todd (1969)*, *Perry et al (1976)* et *Höchli et al (1977)*.

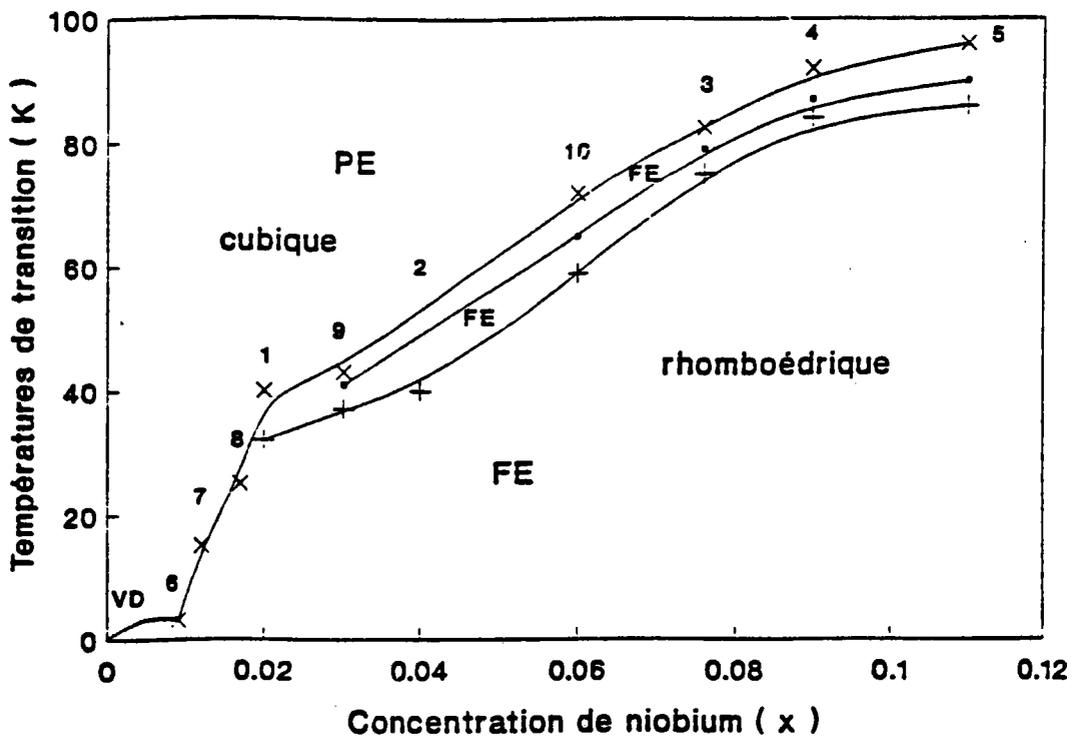
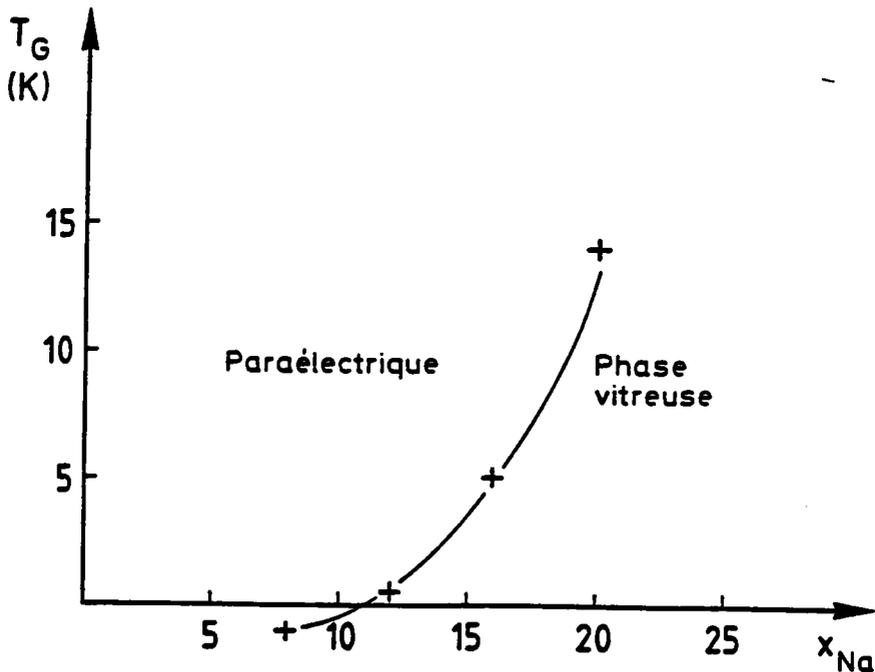


Figure I.7 : Diagramme de phase de  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (Bouziane (1994)). Les phases notées VD, PE et FE correspondent respectivement au verre dipolaire, paraélectrique et ferroélectrique. Les transitions Cubique-Quadratique, Quadratique-Orthorhombique, Orthorhombique-Rhomboédrique sont symbolisées respectivement par  $\times$ ,  $\bullet$  et  $+$ .

### 2.2.2. Cas de KTNa

Le premier diagramme de phase "ferroélectrique" sur KTNa a été réalisé par *Davis (1972)*, à partir du maximum de la constante diélectrique. Il suppose que cette transition est due à une distorsion quadratique du réseau reliée à la présence des ions sodium. Par effet Raman, *Yacobi et Just (1974)* ont montré que les ions Na ne sont pas en site cubique même dans la phase paraélectrique haute température et ceci, indépendamment de la concentration en Na. *Van der Klink et Rytz (1983)* ont mis en évidence l'absence d'effet critique sur le temps de relaxation spin-réseau, ce qui est en contradiction avec une transition de phase ferroélectrique.

Pour  $x_{\text{Na}} < 0.2$ , *Maglione (1987)* a établi, en mesurant la divergence de la susceptibilité non-linéaire (*Maglione et al (1986)*), un nouveau diagramme de phase, illustré sur la figure I.8, dans lequel il définit une température de transition  $T_g$  entre la phase paraélectrique et la phase vitreuse.



**Figure I.8.** : Diagramme de phase de  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_3$  (*Maglione (1987)*) pour  $x < 0.2$ . La concentration en Na est indiquée en %

*Banfi et al (1988, 1989)* ont effectué des mesures d'intensité de seconde harmonique et de biréfringence sur KTNa. Une transition vers une phase polaire, caractérisée par l'augmentation de la taille des longueurs de corrélation polaire de 300 à 1500 Å, est observée à 12K dans KTNa 15%.

### 2.2.3 Cas de KTL

Compte tenu du moment dipolaire important de KTL, le Li est le seul des trois dopants présentés ici qui permet d'observer la relaxation d'une particule individuelle, séparément d'un comportement relaxationnel collectif. Ce système est particulièrement bien adapté aux mesures diélectriques et un diagramme de phase, illustré sur la figure 1.9 a été établi (Höchli et Baerismyl (1984)) sur la base de celles-ci.

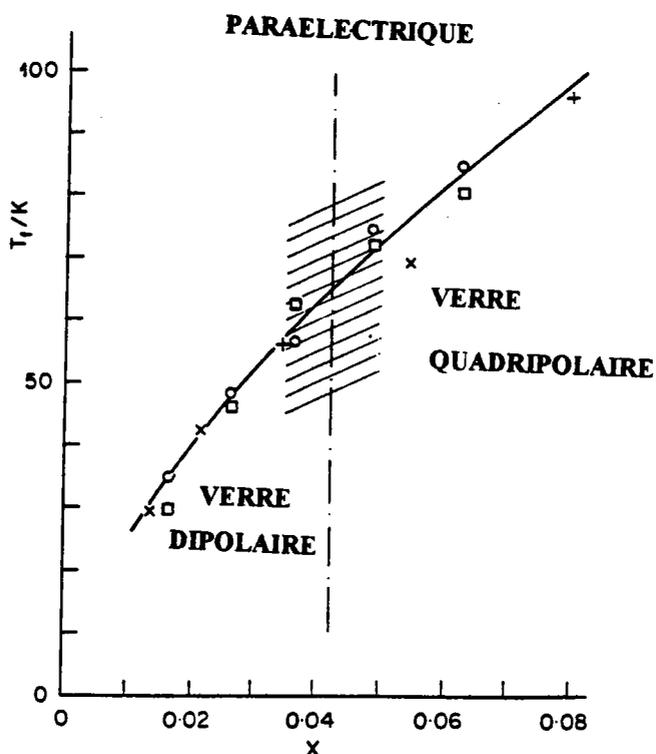


Figure 1.9. : Diagramme de phase de  $K_{1-x}Li_xTaO_3$ . Les points ont été déterminés par des mesures diélectriques (□), de biréfringence (○) et d'effet Raman (+ et ×) (Van der Klink et al (1983)). La ligne séparant les configurations hautes et basses températures représente le meilleur fit théorique (Fischer et Klein (1976)). La séparation entre basses et hautes concentrations est faite en accord avec le critère de Vugmeister et Glinchuk (1979). L'aire hachurée montre la région où les relaxations dipolaires et quadripolaires coexistent (Höchli et Baerismyl (1984)).

### 1.2.3. Conclusion

De nombreuses investigations expérimentales et théoriques existent sur les systèmes  $KTaO_3$  dopés. Nous citons ici quelques ouvrages détaillés écrits sur ces systèmes :

\* "Principles and Application of Ferroelectric and Related Materials" par Lines et Glass (1977).

\* "Dipole glass and ferroelectricity in random site electric dipole systems" par *Vugmeister et Glinchuk (1990)*

\* "Orientational Glasses" par *Höchli et al (1990)*

\* "Phase transitions in  $\text{KTaO}_3 : \text{Li}^+, \text{Nb}^{5+}, \text{Na}^+$  and their investigations by radiospectroscopy method" par *Glinchuk et Bykov (1992)*

Dans chacun de ces cristaux  $\text{KTaO}_3$  dopés, le dopant joue un rôle déterminant qui diffère selon sa position, sa masse, sa polarisabilité, son temps de relaxation. Quel que soit le système  $\text{KTaO}_3$  dopé considéré, le mécanisme de la transition de phase fait toujours l'objet de controverses et des études complémentaires restent souhaitables.

### I.3. Le système KTL

Nous ne souhaitons pas établir ici une liste exhaustive des différents travaux entrepris sur KTL mais ne développerons que certains d'entre eux, indispensables pour une meilleure compréhension de nos propres résultats expérimentaux.

#### **I.3.1. Mesures en spectrométrie Raman**

*Yacobi et Just (1974)* ont mesuré les spectres Raman différentiels de KTL 2% et KTL 5%. Ils ont montré qu'un des modes s'amollit quand la température décroît et attribuent ce phénomène à la position décentrée occupée par le Li, induisant une transition de phase ferroélectrique. Cette transition de phase est interprétée comme le résultat d'un ordre à longue portée entre les dipôles, conduisant à une polarisation de tout le cristal. *Yacobi (1981)* a également montré par spectrométrie Raman qu'une transition de phase ferroélectrique se produit dans KTL 8% aux alentours de 97K et qu'une transition de phase distorsive semble apparaître vers 75K dans KTL 3.5%. Les spectres Raman enregistrés dans KTL 8% entre 20K et 80K sont représentés sur la figure I.10. Dans le cas de KTL 8%, un "splitting" en deux composantes A et B du mode  $\text{TO}_1$ , extrapolé à zéro à 97K, renforce l'hypothèse d'une transition ferroélectrique à cette température. A des températures supérieures à la température de transition, des raies du premier ordre sont observées dans les spectres Raman des deux échantillons. Une interprétation théorique de l'activation du spectre Raman du premier ordre est proposée et sera étudiée plus en détail dans le chapitre II de ce mémoire.

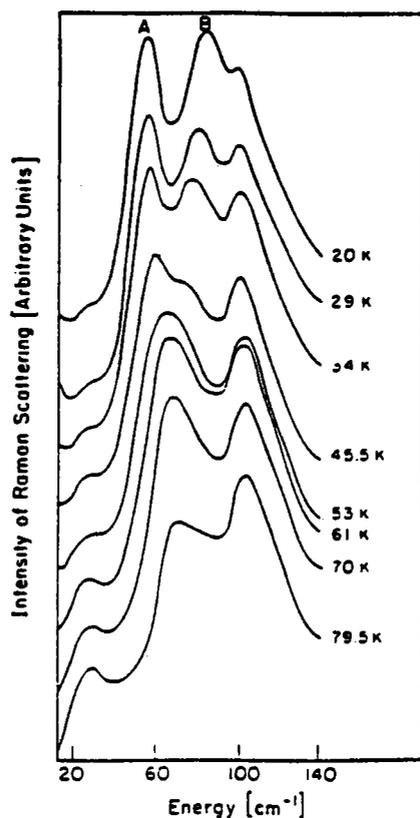


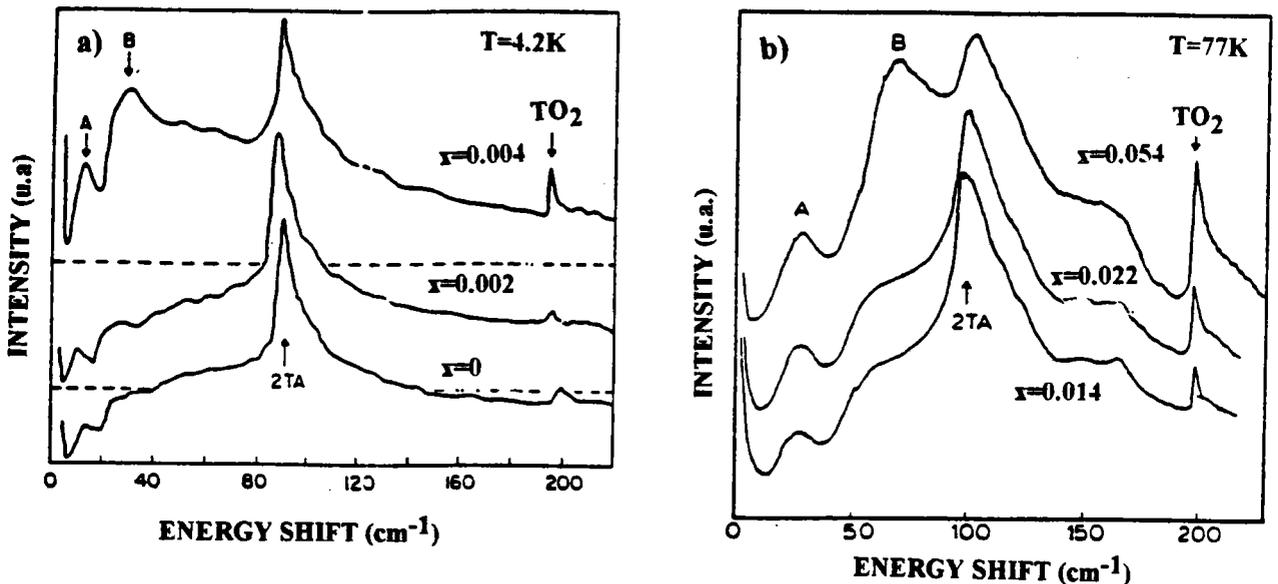
Figure I.10. : Spectres Raman de KTL 8% entre 20K et 80K (Yacobi(1981))

Prater *et al* (1981) ont étudié le spectre Raman basses fréquences ( $<200\text{cm}^{-1}$ ) de KTL pour des concentrations en Li comprises entre 0.2 et 5.4%. La figure I.11.a), où les résultats obtenus pour 0.2% et 0.4% à 4.2K sont représentés, montre que l'intensité des structures notées A, B et  $\text{TO}_2$  augmente avec la concentration en Li. Dans KTL 1.4%, 2.2% et 5.4%, l'intensité de ces structures augmente aussi avec  $x_{\text{Li}}$  dans la phase haute température paraélectrique, comme le montre la figure I.11.b) où les spectres sont représentés à 77K. La structure B est induite par le Li et est identifiée à une diffusion du mode mou  $\text{TO}_1$ . Le pic A est attribué à une contribution de la branche TA le long de la direction [100].

Comme l'indique la figure I.12., Prater *et al* (1981) ont également étudié le spectre Raman de KTL 5.4% en fonction de la température. L'intensité du pic B augmente nettement quand la température décroît, pour se séparer en deux composantes  $\text{B}_1$  et  $\text{B}_2$  en dessous de la transition. Le caractère polaire de ces phonons, de symétrie  $\text{A}_1$  et E, a pu être observé en refroidissant le cristal sous champ électrique. Dans ce même cristal refroidi sans champ,

l'absence d'anisotropie est attribuée à l'existence de domaines ferroélectriques dont les diamètres sont plus petits que les longueurs d'onde optique. Un comportement similaire, mais avec une anisotropie plus faible, est observé dans KTL 1.4% et Prater et al concluent qu'une transition de phase ferroélectrique existe dans les échantillons avec une concentration en Li supérieure à seulement 1%. Ils montrent que la présence des ions Li durcit la branche TO en centre de zone et considèrent cette phase ferroélectrique comme le résultat d'une transition ordre-désordre des ions Li décentrés.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Höchli *et al* (1978,1979) qui supposaient, en se basant sur des mesures diélectriques, que KTL n'est pas ferroélectrique pour des concentrations inférieures à 24%. Höchli *et al* (1982) assimilaient la phase basse température de KTL à un verre dipolaire avec des dipôles de Li aléatoirement gelés.



**Figure I.11.:** a) Spectre Raman de KTL 0%, 0.2% et 0.4% à 4.2K  
 b) Spectre Raman de KTL 1.4%, 2.2% et 5.4% à 77K  
 (Prater *et al* (1981))

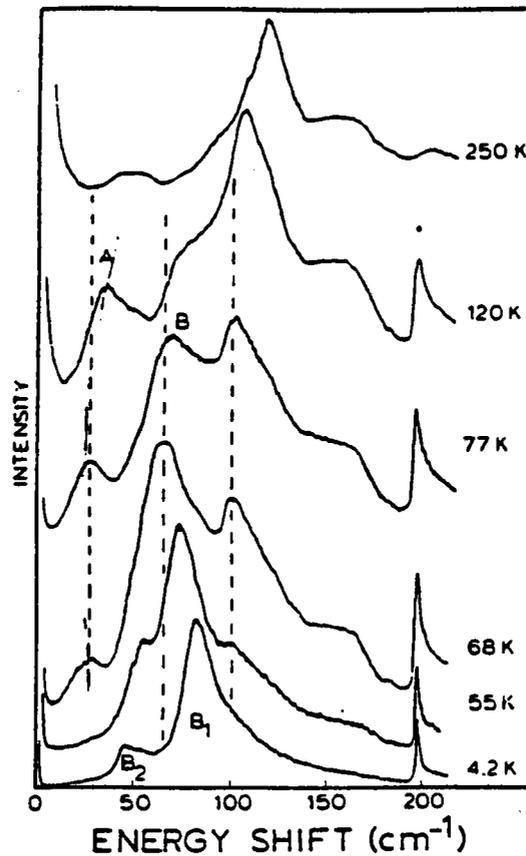
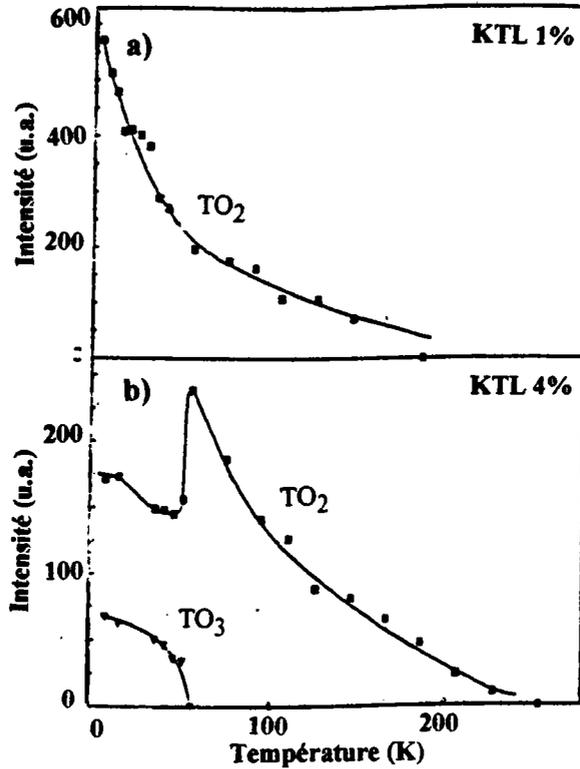


Figure 1.12 : Spectres Raman de KTL 5.4% entre 4.2K et 250K (Prater et al (1981))

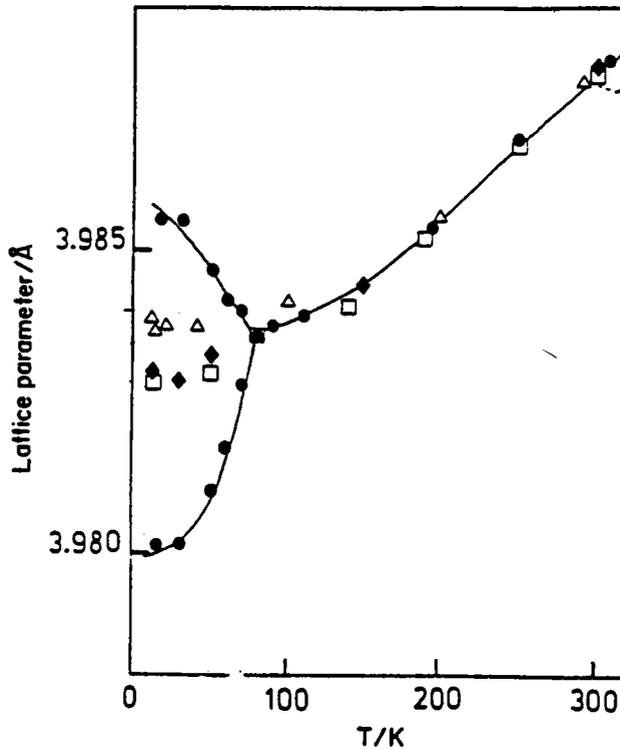
Plus récemment, *Toulouse et al (1992)* ont publié des résultats de spectrométrie Raman sur KTL 1% et 4%. Comme le montre la figure 1.13., leur étude est focalisée sur le comportement des raies du premier ordre  $TO_2$  et  $TO_3$ , correspondant à un mode polaire et non-polaire respectivement. La raie  $TO_2$ , apparaissant à une température supérieure à la température de transition de phase, coïncide avec l'observation d'une polarisation rémanente. Elle est attribuée au couplage de la lumière avec la polarisation de microrégions polaires ou clusters. Par contre, la raie  $TO_3$  n'apparaît que dans KTL 4% et à basse température. Elle n'est pas attribuée au même processus, compte tenu de son caractère non-polaire mais à une distorsion structurale étendue sur une distance supérieure à la longueur d'onde du phonon, accompagnée de l'apparition de macrorégions ferroélectriques. En dessous de la transition, la coexistence d'un comportement ferroélectrique avec un comportement de type verre dipolaire est supposé.

### 1.3.2. Diffraction des rayons X et des neutrons

*Andrews (1985)* a étudié la diffraction des rayons X dans KTL. La séparation du pic de Bragg permet d'observer les changements structuraux et de mesurer la dépendance en température du paramètre de maille. La figure 1.14 montre qu'une déformation du réseau, supposée quadratique, apparaît dans KTL 5% alors que KTL 1.6% et KTN 1.7% restent cubiques.



**Figure 1.13 :** Intensité des raies TO<sub>2</sub> et TO<sub>3</sub> en fonction de la température dans KTL 1% (a) et KTL 4% (b) (*Toulouse et al (1992)*)



**Figure 1.14 :** Paramètres de maille de KTaO<sub>3</sub> pur (□), KTN 1.7% (Δ), KTL 1.6% (◆) et KTL 5% (●). Les erreurs de mesures sont compatibles avec la taille des symboles utilisés et les traits sont des guides pour les yeux. (*Andrews (1985)*)

Ces expériences montrent qu'il existe des régions de déformation homogène avec une taille moyenne d'au moins 1000Å.

Ce résultat est cohérent avec les mesures de diffraction neutronique de *Kamitakahara et al (1987)* sur KTL 1.7% et 4% qui concluent que ces deux échantillons contiennent des régions de polarisation homogène d'au moins 1000Å. La dépendance en température de l'intensité du pic de Bragg dans KTL 1.7% montre un phénomène de relaxation de temps long, caractéristique d'un état vitreux. *Maglione et al (1989)* ont également étudié un cristal de KTL 3% par diffraction neutronique et ont suggéré une fragmentation du cristal en régions dont la taille dépend fortement de la température.

Récemment, *Toulouse et al (1994)* ont effectué des mesures de diffusion inélastique neutronique sur KTL 3.5%. Leurs mesures, focalisées sur le comportement du mode transverse acoustique à faible vecteur d'onde entre 300K et 4.8K, montrent une séparation de ce mode en deux composantes. L'application d'un champ électrique leur a permis d'attribuer ces deux composantes à des phonons polarisés le long de l'axe a et de l'axe c et de confirmer l'existence d'une transition cubique-quadratique dans KTL même à faible concentration en Li.

### 1.3.3. Mesures acoustiques

Dans ces dernières années, le rôle des interactions élastiques entre les ions Li décentrés de KTL ainsi que les effets d'un ordre quadripolaire ont fait l'objet de nombreuses discussions. *Höchli et al (1982)* ont étudié les vitesses du son de plusieurs échantillons de KTL avec des concentrations en Li comprises entre 0.6 et 6%. Ils concluent que la phase basse température dans KTL n'est pas ferroélectrique mais est décrite par un verre dipolaire avec les dipôles Li gelés sur des sites aléatoires. Plus récemment, *Höchli et al (1991)* ont mesuré la constante élastique de cisaillement sur KTL 3.4% et 7% à très basse fréquence (mHz) et à basse température. Dans KTL 3.4%, la réponse élastique indique que des clusters de moments de Li ont des mouvements de  $\pi/2$ . Les moments sont de nature dipolaire et quadripolaire mais, à l'intérieur du cluster, il y a une diminution du moment dipolaire total due à leur alignement parallèle et anti-parallèle. La réduction du moment dipolaire devient plus importante quand T diminue et  $x_{Li}$  augmente. Dans KTL 7%, le mouvement de  $\pi/2$  n'est pas observé à 40K, mais à 73K une étape de relaxation survient et est attribuée à l'inversion des moments de Li de  $\pi$ . La phase basse température de KTL 7% est affectée à un verre quadripolaire plutôt qu'à un ferroélectrique ou un ferroélastique.

*Christen et al (1991)* ont étudié la dépendance de la permittivité diélectrique en temps et en fréquence ( $10^{-3} < f < 10^9$ Hz) et ont montré l'existence de deux branches de relaxation induites

par l'impureté. La branche haute fréquence, basée sur des mouvements de  $\pi/2$  des dipôles, domine pour les faibles concentrations en Li et est attribuée à une interaction intra-amas. Pour les concentrations élevées en Li, c'est la branche basse fréquence qui est prépondérante. Cette dernière, due à une interaction amas-amas, correspond à des mouvements de  $\pi$  des dipôles.

Des mesures ultrasonores ( $10^7 < f < 10^9$  Hz) ont été entreprises dans KTL 5% par *Doussineau et al (1991)* entre 4K et 200K. Pour  $T \geq 75K$ , le moment quadripolaire associé au Li a les mêmes propriétés dynamiques que le moment dipolaire. Quand les moments dipolaires sont gelés dans un état vitreux désordonné à 70K, les moments quadripolaires sont corrélés sur des distances comparables à la longueur d'onde ultrasonore (1 $\mu$ m). Des échantillons de KTL 1.5%, 3.5% et 5% ont également été étudiés par mesures ultrasonores (*Doussineau et al (1993)*). Un changement structural est observé dans ces cristaux à 30K, 55K et 75K respectivement. Pour les deux plus fortes concentrations, la transition est interprétée comme une transition structurale macroscopique du premier ordre alors que dans KTL 1.5%, des distorsions structurales locales semblent se produire sur un échelle de longueur réduite.

### **I.3.4. Mesures de polarisation statique :**

Lors du refroidissement sous champ électrique, une polarisation macroscopique du réseau peut être induite. Cette polarisation reste lorsque le champ à basse température est enlevé. Comme il n'est pas possible d'induire la même polarisation dans un échantillon refroidi sans champ, cette polarisation n'est pas spontanée comme dans le cas d'une transition ferroélectrique mais uniquement rémanente (*Van der Klink et al (1983)*). *Höchli et al (1985)* ont mis en évidence une irréversibilité de la polarisation dans KTL ainsi qu'une dépendance en fonction de la vitesse de refroidissement. La figure I.15.a) montre que la polarisation rémanente d'un échantillon de KTL 1.6% varie en fonction du traitement de l'échantillon. La température à partir de laquelle le système devient non-ergodique est appelée température de gel  $T_g(E)$ . En recommençant ce type de cycle pour différents champs électriques, une ligne séparant le plan champ électrique/température en deux parties est déterminée (voir figure I.15.b)). Dans la partie basse température de ce plan, le verre dipolaire est hors d'équilibre.

En appliquant et en extrapolant le modèle microscopique de *Migoni et al (1978)* à KTL, *Stachiotti et Migoni (1990)* ont pu calculer le déplacement de l'ion Li et la distorsion du réseau qui l'entoure. En considérant un potentiel d'interaction Li-O conduisant à un déplacement du Li compatible avec les observations expérimentales, ils mettent en évidence l'existence d'une région polarisée renforçant la polarisation du Li. Leurs calculs indiquent que cette polarisation effective est 4.5 fois supérieure à celle due au déplacement du Li lui-même et que 99% de la polarisation effective dipolaire est portée par le Li et les 4 chaînes Ta-O<sub>2</sub> voisines du Li. La figure I.16 montre une représentation schématique des moments dipolaires autour de l'ion Li.

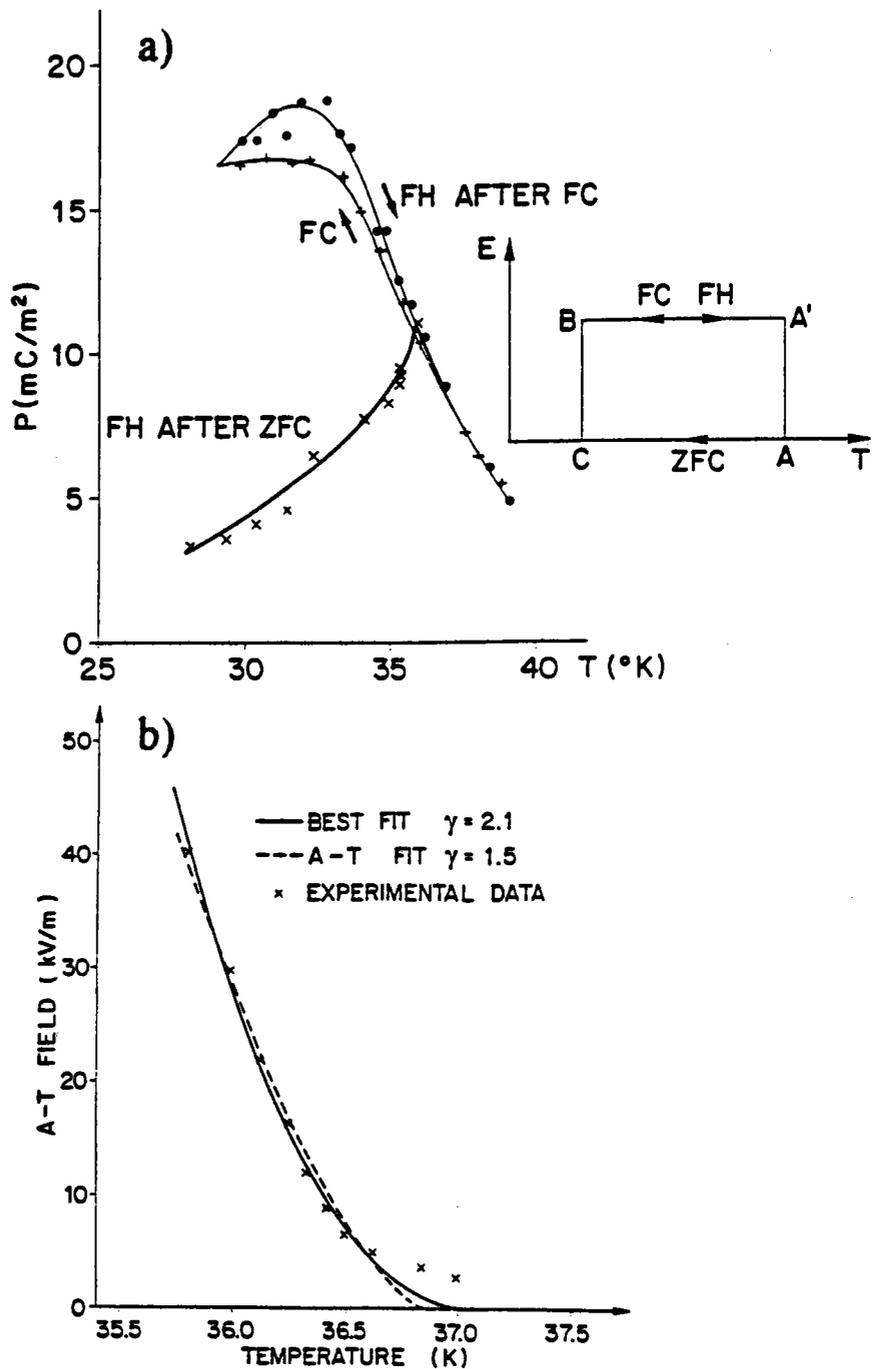
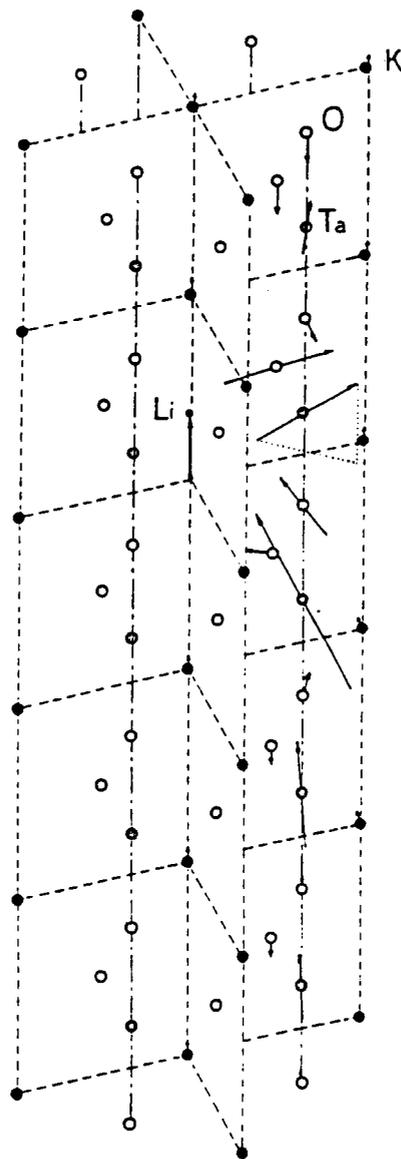


Figure I. 15. : a)Polarisation de KTL 1.6% en fonction du traitement indiqué en insert (Höchli et al (1985)). FC=refroidissement sous champ, ZFC=refroidissement sans champ, FH=réchauffement sous champ (30kV/m)

b)Les points représentent la limite d'ergodicité dans KTL 1.6%. La courbe — représente un ajustement théorique par la courbe d'équation  $E=A((T-T_g)/T_g)^\gamma$  où  $A$  et  $\gamma$  sont des paramètres ajustables. La courbe ----- représente la même équation mais avec  $\gamma=1.5$  fixe (Höchli et al (1985))



**Figure I.16.** : Nuage de polarisation autour d'un ion Li (*Stachiotti et Migoni (1990)*)

A partir des mêmes fondements théoriques, *Stachiotti et al (1991)* ont étudié la dépendance en température du déplacement du Li et de la polarisation du réseau avoisinant. Leurs calculs indiquent que le déplacement du Li est quasiment indépendant de la température. Par contre, le moment dipolaire total effectif ainsi que la taille des régions polarisées diminuent avec la température. L'extension spatiale des nuages de polarisation est évaluée à 25 cellules unitaires.



Afin de fournir des éléments de réponses à certaines de ces questions, nous avons mené dans KTL une étude systématique en fonction de la température et de la concentration en Li

- \* du spectre Raman sur une large gamme de fréquences de 10 à 800cm<sup>-1</sup>
- \* des courbes de dispersion des modes basse fréquence transverse optique et acoustique, sur toute la zone de Brillouin, dans la direction [100]
- \* des phénomènes de photoconductivité

A chacune de ces méthodes expérimentales, nous avons associé une investigation théorique basée respectivement sur :

- \* l'influence des fluctuations de polarisation dues à des défauts sur l'activation du spectre Raman du premier ordre.
- \* des calculs de dynamique cristalline à partir d'un modèle anharmonique à polarisabilité d'oxygène non-linéaire (*Migoni (1976, 1978, 1985)*) permettant de déterminer les courbes de dispersion des phonons, leur comportement en température et d'en déduire les densités d'états de phonon simple et combiné, ainsi que les spectres Raman notamment du deuxième ordre.
- \* le calcul de la structure électronique des niveaux d'impureté dans KTL à partir d'un modèle tenant compte du déplacement des ions oxygène induit par le Li décentré.

## CHAPITRE II

### ETUDE DE $\text{KTaO}_3\text{:Li}$ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Dans ce chapitre, nous rappelons les éléments théoriques nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des spectres Raman. Puis, nous présentons et analysons nos résultats expérimentaux de spectroscopie Raman obtenus dans KTL.

Cette étude a pour but de préciser la nature d'une éventuelle transition de phase dans KTL et de dégager le rôle spécifique du lithium, par comparaison avec le composé pur.

## II.1 Eléments théoriques sur la spectroscopie Raman

### II.1.1. Aspects généraux

La spectroscopie Raman est une des techniques expérimentales permettant d'accéder aux fréquences des excitations élémentaires de la matière telles que les vibrations propres des réseaux cristallins. Ces vibrations sont observées dans la mesure où elles provoquent des variations de la polarisabilité électronique, alors qu'elles sont détectables en spectrométrie Infra-Rouge à condition qu'elles induisent des variations du moment dipolaire électrique.

Lorsque la lumière est diffusée, et si on se restreint aux excitations du réseau cristallin, trois phénomènes peuvent se produire :

- la diffusion Rayleigh constituée par un pic quasi élastique qui correspond à la diffusion par les modes suramortis qui ne se propagent pas. La largeur du pic Rayleigh est comprise entre  $10^{-9}$  et  $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$ .
- la diffusion inélastique par les phonons acoustiques ou effet Brillouin. Le transfert de fréquence s'étend de 1 à 0.05  $\text{cm}^{-1}$ .
- la diffusion inélastique par les phonons optiques ou effet Raman. Le transfert de fréquence par effet Raman est de l'ordre de 10 à 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Si on appelle  $\nu_i$  la fréquence de la raie excitatrice et  $\nu_d$  celle de la raie diffusée, la diffusion est considérée comme élastique si  $\nu_i = \nu_d$  et inélastique si  $\nu_d \neq \nu_i$ ; dans le cas où  $\nu_d < \nu_i$ , ce qui correspond à  $\hbar\omega_d < \hbar\omega_i$  ( $\hbar$  est la constante de Planck divisée par  $2\pi$  et  $\omega_i$  et  $\omega_d$  représentent respectivement la pulsation des ondes incidente et diffusée) c'est-à-dire un gain d'énergie pour le cristal. Il y a alors création de phonons et le processus est appelé Stokes. Lorsque  $\hbar\omega_d > \hbar\omega_i$ , il y a annihilation de phonons. C'est le processus anti-Stokes.

### I.1.2. Théorie classique de la diffusion et effet de la symétrie

#### 1.2.1. Théorie classique

Le champ électrique d'une onde électromagnétique se propageant à la fréquence  $\nu_i$  dans la direction  $\vec{k}_i$  dans un cristal peut s'écrire sous la forme:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = E_i^0 \vec{e}_i \exp[-i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - 2\pi\nu_i t)]$$

où  $\vec{e}_i$  est le vecteur de polarisation et  $E_i^0$  est l'amplitude.

Cette radiation incidente induit un moment dipolaire fonction du champ électrique (*Born et Huang (1954)*) :

$$\bar{\mu} = [\alpha] \bar{E}_i$$

où  $[\alpha]$  est le tenseur de polarisabilité électronique du cristal.

Ce tenseur du second rang  $[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$  décrit les réponses anisotropes des

nuages électroniques excités par le champ électrique de l'onde incidente.

Les éléments  $\alpha_{ij}$  du tenseur  $[\alpha]$  sont modulés par les excitations thermiques du cristal et la polarisabilité électronique  $[\alpha]$  peut être développée en série de puissances des coordonnées normales des modes de vibrations du cristal (*Anderson (1971), Long (1977)*) qui s'écrivent :

$$Q_j(\bar{q}, t) = Q_j^0 \exp[i(\bar{q}_j \cdot \bar{r} - \omega_j t)]$$

où  $j$  représente l'indice du mode de vibration,  $\bar{q}_j$  le vecteur d'onde du phonon  $j$  et  $\omega_j$  la pulsation du phonon  $j$ .  $Q_j^0$  contient les informations sur la polarisation du mode de vibration  $j$ .

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \sum_j \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j(\bar{q}, t) + \sum_{j, j' \neq j} \left( \frac{\partial^2[\alpha]}{\partial Q_j \partial Q_{j'}} \right)_0 Q_j(\bar{q}, t) Q_{j'}(\bar{q}, t) + \dots$$

En remplaçant  $[\alpha]$  et  $\bar{E}_i$  dans  $\bar{\mu}$ , on obtient en se limitant aux trois premiers termes du développement :

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2$$

$$= [\alpha_0] \bar{e}_i E_i^0 \exp[-i(\bar{k}_i \cdot \bar{r} - 2\pi\nu_i t)] + \sum_j \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j^0 \bar{e}_i E_i^0 \exp(-i[(\bar{k}_i \pm \bar{q}_j) \cdot \bar{r} - 2\pi(\nu_i \pm \nu_j) t]) + \sum_{j, j' \neq j} \left( \frac{\partial^2[\alpha]}{\partial Q_j \partial Q_{j'}} \right)_0 Q_j^0 Q_{j'}^0 \bar{e}_i E_i^0 \exp(-i[(\bar{k}_i \pm \bar{q}_j \pm \bar{q}_{j'}) \cdot \bar{r} - 2\pi(\nu_i \pm \nu_j \pm \nu_{j'}) t])$$

Dans le cas des cristaux polaires, le champ électrique macroscopique associé aux modes de vibrations polaires induit des fluctuations de la polarisation électronique  $\alpha$ . Nous devons donc

ajouter de nouveaux termes à l'expression de la polarisation électronique. Nous nous limitons aux développements du premier ordre.

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \sum_j \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j(\bar{q}, t) + \dots + \sum_{j_{\text{pol}}} \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial E_h} \right) E_h$$

Le terme  $\frac{\partial\alpha}{\partial E_h}$  décrivant la modulation de polarisation électronique par le champ macroscopique  $E_h$  correspond aux contributions électroniques aux coefficients électro-optiques (*Hayes et London (1978)*).

D'après la théorie classique de l'électromagnétisme, un dipôle oscillant  $\vec{\mu}$  rayonne une lumière d'intensité (*Slater et Frank (1933)*) :

$$I = \frac{16\pi^4 v^4}{3C^3} \|\vec{\mu}\|^2$$

Les trois termes  $\vec{\mu}_0, \vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2$  de  $\vec{\mu}$  correspondent respectivement à la diffusion élastique Rayleigh, à la diffusion inélastique du premier ordre et à la diffusion inélastique du second ordre (Raman dans le cas de phonons optiques et Brillouin pour les phonons acoustiques)

Le champ de la radiation diffusée  $\vec{E}_d$  peut s'écrire :

$$\vec{E}_d = E_d^0 \vec{e}_d \exp[-i(\vec{k}_d \cdot \vec{r} - 2\pi\nu_d t)]$$

où  $\vec{k}_d$  et  $\nu_d$  représentent respectivement le vecteur d'onde et la fréquence de l'onde diffusée.

La diffusion Rayleigh correspond donc à  $\nu_i = \nu_d$  et a lieu sans modification de phase ni de fréquence par rapport au rayonnement incident.

Pour la diffusion inélastique du premier ordre, la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie conduit aux équations suivantes :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q}_j$$

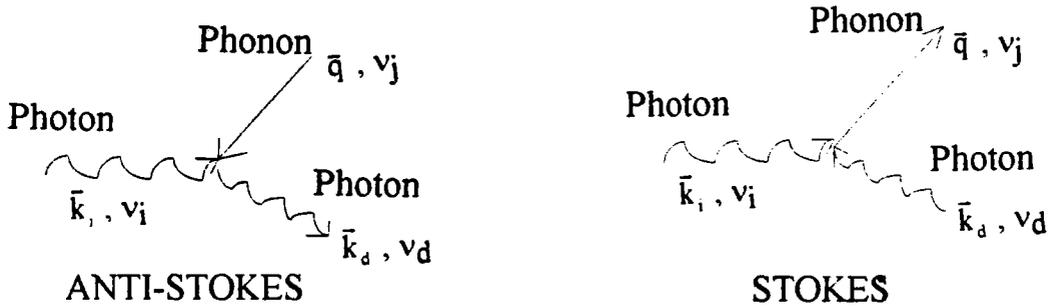
$$\nu_i = \nu_d \pm \nu_j$$

Pour la diffusion inélastique du second ordre, ces mêmes règles de conservation permettent d'écrire :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q}_j \pm \vec{q}_j$$

$$\nu_i = \nu_d \pm \nu_j \pm \nu_j$$

Les mêmes signes + ou - sont à prendre simultanément dans ces deux dernières équations et correspondent respectivement aux diffusions Stokes et anti-Stokes.



Si le transfert de moment, égal à  $\vec{q}_j$  ou à  $\vec{q}_j + \vec{q}_j$  dans le cas respectivement d'un processus à un ou deux phonons, est noté  $\vec{q}$  et l'angle entre les vecteurs d'onde incident  $\vec{k}_i$  et diffusé  $\vec{k}_d$  est noté  $\theta$ , les relations suivantes sont vérifiées :

$$\|\vec{k}_i\| \cong \|\vec{k}_d\|$$

et :

$$\|\vec{q}\| = 2\|\vec{k}_i\| \sin \frac{\theta}{2}$$

Soit dans le cas d'une diffusion à angle droit ( $\vec{k}_i \perp \vec{k}_d$ ) :

$$\|\vec{q}\| = \sqrt{2}\|\vec{k}_i\|$$

$\vec{q}$  a donc un module du même ordre de grandeur que  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$ . Or, la longueur d'onde de la lumière incidente est grande (quelques 1000 Å) devant la constante de réseau  $a$  et  $\|\vec{k}_i\| \ll 2\pi/a$

Comme le vecteur d'onde des phonons peut varier entre 0 et  $\pi/a$  ( $\|\vec{q}_{\max}\| \cong 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ) dans la première zone de Brillouin, on a  $\|\vec{q}_j\| \cong \frac{1}{1000} \|\vec{q}_{\max}\|$ .

Pour les processus de premier ordre, seuls les phonons avec  $\vec{q}_j$  et pour les processus du second ordre, seuls les couples de phonons  $\vec{q}_j \pm \vec{q}_j$  proches du centre de zone de Brillouin participent donc à la diffusion Raman du premier et du second ordre respectivement.

## 1.2.2. Analyse en symétrie

Dans la mesure où, comme démontré précédemment, la spectrométrie Raman ne permet d'observer que les vibrations descriptibles en termes de modes normaux  $Q_j(\bar{q}, t) = Q_j^0 \exp[i(\bar{q}_j \cdot \bar{r} - \omega_j t)]$  ayant des grandes longueurs d'onde ( $\lambda_j > 2000 \text{Å}$ ), les cellules voisines vibrent pratiquement en phase. L'influence de la symétrie cristalline sur la nature et la dégénérescence des modes de vibrations peut alors s'étudier en considérant les éléments de symétrie de la cellule unitaire du cristal, c'est-à-dire son groupe ponctuel.

Chaque mode de vibration  $Q_j(\bar{q}, t)$  appartenant à une des représentations irréductibles  $\Gamma_i$  du groupe ponctuel du cristal, la décomposition de la représentation  $\Gamma_{\text{vib}}$  des coordonnées cartésiennes du déplacement des noyaux atomiques se fait sur la base des représentations  $\Gamma_i$  (Turrell G. (1972))

$$\Gamma_{\text{vib}} = \sum_i a_i \Gamma_i$$

où  $a_i$  est le nombre de fois où la représentation  $\Gamma_i$  apparaît dans la décomposition.

$a_i$  peut se calculer à partir du tableau de caractères du groupe ponctuel considéré

$$a_i = h^{-1} \sum_{\mathbf{R}} \chi^i(\mathbf{R}) \chi^{\Gamma}(\mathbf{R})$$

où :

- $h$  est le nombre d'éléments du groupe

- $\mathbf{R}$  représente les éléments de symétrie du groupe

- $\chi^i(\mathbf{R})$  est le caractère de la représentation  $\Gamma_i$

- $\chi^{\Gamma}(\mathbf{R})$  est le caractère de la représentation  $\Gamma_{\text{vib}}$  calculé par

$$\chi^{\Gamma}(\mathbf{R}) = \sum_k \pm b_k (1 + 2 \cos \theta_{\mathbf{R}}) \quad (\text{Chaves A.S. (1982)})$$

Dans cette dernière expression, la somme porte sur les différents atomes  $k$  de la cellule unitaire. Les signes  $+$  ou  $-$  sont à appliquer selon que  $\mathbf{R}$  est une rotation pure d'un angle  $\theta_{\mathbf{R}}$  ou une rotation suivie d'une opération d'inversion.

Si les ions  $k$  ne bougent pas sous l'action de  $\mathbf{R}$ ,  $b_k=1$ ; si les ions  $k$  bougent,  $b_k=0$

En illustration et afin d'avoir à disposition des éléments d'analyse pour la suite du mémoire, considérons l'application de ces notions aux deux cas suivants :

**a) Cas du groupe  $O_h^1$**

$KTaO_3$ , ainsi que d'une façon générale les pérovskites  $ABO_3$  purs ou dopés dans leur phase paraélectrique haute température, appartiennent au groupe ponctuel  $O_h^1$ . La table de caractères de ce groupe est la suivante :

$O_h$	I	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz},$ $\alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
$F_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$R_x, R_y, R_z$	
$F_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	-1	1	$T_x, T_y, T_z$	
$F_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		$(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz})$
$F_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

A partir de cette table de caractères et des équations précédentes, il est possible de calculer :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4F_{1u}^{(3)} + F_{2u}^{(3)}$$

$$\Gamma_{\text{acoustique}} = F_{1u}^{(3)}$$

$$\Gamma_{\text{optique}} = 3F_{1u}^{(3)} + F_{2u}^{(3)}$$

On voit à partir du tableau de caractères que, dû au caractère impair de tous les modes apparaissant dans  $\Gamma_{\text{optique}}$ , aucun de ces modes n'est actif en Raman dans la phase paraélectrique cubique.

**b) Cas du groupe  $C_{4v}$**

Dans la phase basses températures, KTL appartient au groupe ponctuel  $C_{4v}$  dans le cas où une transition de phase de type ferroélectrique prend place. La table de caractères du groupe  $C_{4v}$  est la suivante :

$C_{4v}$	I	$2C_4(z)$	$C_4^2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	T <sub>Z</sub>	$\alpha_{xx} + \alpha_{vv}, \alpha_{zz}$
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1		
B <sub>1</sub>	1	-1	1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{vv}$
B <sub>2</sub>	1	-1	1	-1	1		$\alpha_{xy}$
E	2	0	-2	0	0	(T <sub>x</sub> , T <sub>y</sub> ), (R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> )	( $\alpha_{yz}, \alpha_{xz}$ )

Cette table de caractères et les équations précédentes conduisent à :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1 + B_1 + 5E(2)$$

$$\Gamma_{\text{acoustique}} = A_1 + E(2)$$

$$\Gamma_{\text{optique}} = 3A_1 + B_1 + 4E(2)$$

### I.1.3. Théorie quantique et dépendance en température

Le traitement quantique de l'effet Raman est basé sur l'interaction rayonnement-matière et nécessite l'utilisation de la théorie des perturbations dépendantes du temps (*Couture et Mathieu (1948), Prevot (1974)*).

Cette théorie des perturbations permet de calculer la probabilité de transition entre les états 0 et m par unité de temps dans un processus à un ou deux phonons dans le cas de l'absorption de rayonnement Infra-Rouge ou de la diffusion de la lumière.

Les calculs étant longs et figurant dans de nombreux manuels (*Poulet et Mathieu(1976), Anderson(1971), Hayes et London (1978), Porto S.P.S. (1969)*), nous ne présenterons ici que les résultats principaux nécessaires à la compréhension des spectres Raman et à l'utilisation faite dans le présent mémoire.

Le calcul des éléments de matrice entrant dans la probabilité de transition entre les états 0 et m débouche sur un tenseur de diffusion P reliant les moments dipolaires induits au champ électrique de l'onde incidente. Les composantes  $P_{\alpha\beta}^{v'}$  ( $\alpha$  et  $\beta$  désignent les coordonnées cartésiennes) de ce tenseur dépendent de la fréquence de l'onde incidente  $\omega_i$ , des coordonnées nucléaires  $\bar{u}$  et des états électroniques fondamentaux  $|v\rangle$  et finals  $|v'\rangle$  :

$$P_{\alpha\beta}^{v'} = \langle v' | P_{\alpha\beta}(\omega_i, \bar{u}) | v \rangle$$

Comme cela a été fait dans la théorie classique, on peut développer  $P_{\alpha\beta}$  en termes de coordonnées normales de vibrations cristallines  $A_j(\bar{q})$ .

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{(0)} + P_{\alpha\beta}^{(1)} + P_{\alpha\beta}^{(2)} + \dots$$

$P_{\alpha\beta}^{(0)}$  est une contribution indépendante des déplacements nucléaires et correspond au processus Rayleigh.

$P_{\alpha\beta}^{(1)}$  correspond au processus Raman du premier ordre et s'écrit :

$$P_{\alpha\beta}^{(1)} = \sum_{\bar{q}, j} P_{\alpha\beta}(\bar{q}, j) A(\bar{q}, j)$$

$P_{\alpha\beta}^{(2)}$  correspond à la diffusion Raman du second ordre et s'écrit :

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\bar{q}, j} \sum_{\bar{q}', j'} P_{\alpha\beta}(\bar{q}, \bar{q}', j, j') A(\bar{q}, j) A(\bar{q}', j')$$

Dans ces deux dernières équations,  $j$  et  $j'$  représentent les indices des modes.

L'intensité Raman du premier ordre est de la forme :

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}^1 = \sum_j P_{\alpha\beta}(\bar{q}, j) P_{\gamma\delta}^+(\bar{q}, j) \rho(\omega, \bar{q}, j)$$

où  $\rho(\omega, \bar{q}, j)$  représente la densité d'états à un phonon :

$$\rho(\omega, \bar{q}, j) = n(\bar{q}, j) \delta(\omega + \omega(\bar{q}, j)) + (n(\bar{q}, j) + 1) \delta(\omega - \omega(\bar{q}, j))$$

Le premier terme de cette équation correspond au processus anti-Stokes et le second au processus Stokes.

$n(\bar{q}, j)$  est le facteur de population thermique de Bose-Einstein donné par :

$$n(\bar{q}, j) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\bar{q}, j)}{k_B T}\right) - 1}$$

Dans le cas d'un processus à un phonon, le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes est

donc égal à  $\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$ . Ces intensités peuvent s'exprimer sous la forme :

$$I_S \propto (\omega_i - \omega(\bar{q}, j))^4 (n(\bar{q}, j) + 1)$$

$$I_{AS} \propto (\omega_i + \omega(\bar{q}, j))^4 n(\bar{q}, j)$$

## II.1.4. Spectre du second ordre

L'intensité Raman du second ordre est calculée de la même façon et s'exprime par :

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{II}} = \sum_{j\bar{j}'} P_{\alpha\beta} \left( \begin{smallmatrix} \bar{q}-\bar{q} \\ j\bar{j}' \end{smallmatrix} \right) P_{\gamma\delta} \left( \begin{smallmatrix} \bar{q}-\bar{q} \\ j\bar{j}' \end{smallmatrix} \right) \rho(\omega, \bar{q}, j, j')$$

où  $\rho(\omega, \bar{q}, j, j')$  est la densité d'états à deux phonons. La diffusion impliquant un vecteur de transfert résultant proche du centre de zone de Brillouin, cette densité ainsi que  $P_{\alpha\beta}$  sont calculés pour  $\bar{q} \approx \bar{q}'$  et on a :

$$\begin{aligned} \rho(\omega, \bar{q}, j, j') &= (n(\bar{q}, j) + 1)(n(-\bar{q}, j') + 1)\delta(\omega - \omega(\bar{q}, j) - \omega(-\bar{q}, j')) + \\ &(n(\bar{q}, j) + 1)(n(-\bar{q}, j'))\delta(\omega - \omega(\bar{q}, j) + \omega(-\bar{q}, j')) + \\ &(n(\bar{q}, j))(n(-\bar{q}, j') + 1)\delta(\omega + \omega(\bar{q}, j) - \omega(-\bar{q}, j')) + \\ &(n(\bar{q}, j))(n(-\bar{q}, j'))\delta(\omega + \omega(\bar{q}, j) + \omega(-\bar{q}, j')) \end{aligned}$$

Contrairement aux raies étroites obtenues par le processus à un phonon, l'intensité Raman du second ordre consiste en une distribution continue de fréquences.

D'après l'expression de la densité d'états du second ordre citée précédemment, on voit que l'intensité Raman du second ordre est proportionnelle à un facteur différent selon que les deux phonons intervenant dans le processus sont identiques ou non et créés ou annihilés. Le tableau suivant indique ce facteur de proportionnalité selon les différents cas :

Processus	Stokes	Anti-Stokes
$2\omega_{qj}$	$(n(\bar{q}, j) + 1)^2$	$n(\bar{q}, j)^2$
$\omega_{q1j} + \omega_{q2j'}$	$(n(\bar{q}_1, j) + 1)(n(\bar{q}_2, j') + 1)$	$n(\bar{q}_1, j)n(\bar{q}_2, j')$
$\omega_{q1j} - \omega_{q2j'}$	$(n(\bar{q}_1, j) + 1)n(\bar{q}_2, j')$	$n(\bar{q}_1, j)(n(\bar{q}_2, j') + 1)$

Tableau II.1

Dans un système de symétrie cubique,  $I_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{II}}$  est invariant si on échange  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  ou  $(\alpha\beta)$  et  $(\gamma\delta)$ . Dans les cristaux avec centre d'inversion, il y a donc trois composantes indépendantes  $I_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ ,  $I_{\alpha\alpha\beta\beta}$ ,  $I_{\alpha\beta\alpha\beta}$  avec  $\alpha \neq \beta$

Migoni (1976) montre que les trois composantes irréductibles du groupe  $O_h$  s'écrivent en composantes cartésiennes :

$$I_{A_{1g}} = \frac{1}{3}(I_{xxxx} + 2I_{xyxy})$$

$$I_{E_g} = \frac{1}{6}(I_{xxxx} - I_{xyxy})$$

$$I_{T_{2g}} = I_{xyxy}$$

Soit en substituant l'expression de  $I_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{II}}$  dans ces trois dernières équations et en remplaçant la somme sur toute la zone de Brillouin par une somme sur la partie irréductible, on obtient :

$$I_{A_{1g}} \propto \sum_{\bar{q}j'j} P_{A_{1g}}^2(\bar{q}-\bar{q}) \rho(\omega, \bar{q}, j, j')$$

$$I_{E_g} \propto \sum_{\bar{q}j'j} \left[ (P_{E_g}^{xy})^2 + (P_{E_g}^{yz})^2 + (P_{E_g}^{zx})^2 \right] (\bar{q}-\bar{q}) \rho(\omega, \bar{q}, j, j')$$

$$I_{T_{2g}} \propto \sum_{\bar{q}j'j} \left[ (P_{T_{2g}}^{xy})^2 + (P_{T_{2g}}^{yz})^2 + (P_{T_{2g}}^{zx})^2 \right] (\bar{q}-\bar{q}) \rho(\omega, \bar{q}, j, j')$$

où :

- $P_{A_{1g}} = P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}$
- $P_{E_g}^{\alpha\beta} = P_{\alpha\alpha} - P_{\beta\beta}$
- $P_{T_{2g}}^{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}$

## II.1.5 Spectre Raman du premier ordre activé par les fluctuations de polarisation dues à des défauts

### 1.5.1. Considérations introductives

Dans l'analyse de l'apparition de diffusion quasi élastique de lumière ou d'activation de raies du premier ordre dans des phases centrosymétriques, les approches théoriques ont été de deux ordres :

- des théories intrinsèques interprétant les effets en termes de modèles de types "solitons" (donc impliquant des non-linéarités) (*Yacobi (1981)*)
- des théories extrinsèques postulant que les fluctuations résultaient d'un couplage entre les défauts (éventuellement introduits) avec le paramètre d'ordre des systèmes (*Yacobi (1981)*)

Nous allons dans notre cas considérer et expliciter la seconde approche en rappelant les différents modèles décrivant l'effet des défauts dans les réponses statique ou dynamique dans les transitions de phase structurales :

\* Modèle de Varma-Halperin (1976)

Le défaut occupe un puits de potentiel double ou multiple, est couplé linéairement au paramètre d'ordre et se relaxe dans le puits :

- si le temps de relaxation est long (défaut gelé), la température critique diminue.
- si le temps de relaxation est court,  $T_c$  augmente et il y a apparition d'un pic central.

\* Modèle Hock et Thomas(1977) , Schmidt et Schwabl (1978)

Une impureté substitutionnelle est couplée quadratiquement au paramètre d'ordre ce qui provoque une distorsion locale qui produit un défaut relaxant dans un multipuits de potentiel (satisfaisant au critère de Varma-Halperin). Ces théories prévoient alors un mode mou local qui aura une fréquence minimale dans une région (ou cluster) avec une température de transition locale.

Dans la suite nous allons essayer de donner les éléments théoriques essentiels permettant de comprendre le spectre Raman du premier ordre dans la phase cubique de  $\text{KTaO}_3$  lorsque ce cristal est dopé par du Li et aussi du Nb et du Na.

L'introduction d'un défaut de substitution dans un cristal d'une part, le fait que ce défaut se situe dans des positions décentrées d'autre part, ont pour effet de rompre la symétrie de translation du cristal. Ceci peut avoir pour conséquence l'activation des modes Raman à  $\bar{q} \neq 0$ . Dans ce cas, le spectre est fortement fonction de la densité d'états à un phonon ( $g(\omega)$ ).

Nous verrons dans la suite du mémoire que ce phénomène est inexistant dans notre cas et que le rôle de l'impureté sur le spectre Raman est plus complexe : en effet, à cause de la forte polarisabilité du réseau hôte ( $\text{KTaO}_3$ ), l'introduction d'un défaut substitutionnel (essentiellement décentré) apporte un moment dipolaire local effectif  $d^*$  polarisant le réseau environnant sur une portée de plusieurs cellules unitaires.

La suite de cette section explicite l'influence de cet effet sur l'activation du spectre Raman du premier ordre

### 1.5.2. Expression du spectre du premier ordre activé par les défauts dans un formalisme de second ordre

L'intensité de lumière diffusée par un phonon optique ph du cristal et activée par une configuration de dipôles distribués aléatoirement s'écrit :

$$I^{ph}(\omega) \sim \langle \delta\alpha(\vec{r}, t) \delta\alpha(0, 0) \rangle_{q \approx 0, \omega}$$

où la moyenne apparaissant dans la composante de Fourier  $(\vec{q}, \omega)$  est faite à la fois thermiquement et spatialement sur la configuration dipolaire.

Les quantités  $\delta\alpha(\vec{r}, t)$  correspondant aux variations de la polarisation électronique  $\alpha(\vec{r}, t)$  dues aux mouvements de nature polaire peuvent s'écrire :

$$\delta\alpha(\vec{r}, t) = P(\vec{r}, t) \Lambda P(\vec{r}, t)$$

où  $P(\vec{r}, t)$  décrivent les fluctuations de polarisation.  $\Lambda$  est un tenseur de rang 4.

Dans des systèmes contenant des défauts décentrés par rapport à la position d'équilibre de l'ion auquel ils se substituent, la fluctuation de polarisation  $P(\vec{r}, t)$  comporte deux types de termes :

$$P = \sum_{ph} P^{ph} + P^\mu$$

où  $P^{ph}$  correspond à la fluctuation phononique due aux modes optiques et  $P^\mu$  aux fluctuations dues aux défauts. La fluctuation due aux défauts introduits peut, selon le modèle que l'on utilise :

\* être un défaut statique rompant la symétrie du réseau et introduisant des microdomaines ferroélectriques de dimension caractéristique.

\* être un défaut "dynamique" relaxant avec une fréquence de relaxation dans un système à multiple puits de potentiel.

La fréquence de relaxation peut être faible (relaxation lente) et à ce moment nous retombons dans le cas statique ou de l'ordre de grandeur des fréquences phononiques et nous parlerons alors de régime dynamique.

L'intensité  $I^{ph}(\omega)$  se met sous la forme (Bruce et al (1980)) :

$$I^{ph}(\omega) \sim \sum_{q'} \int d\omega' \langle P^\mu(\vec{r}, t) P^\mu(0, 0) \rangle_{q', \omega'} \langle P^{ph}(\vec{r}, t) P^{ph}(0, 0) \rangle_{-q', \omega - \omega'}$$

ce qui est une expression du même type que celle décrivant usuellement la diffusion Raman du second ordre. Pour l'apparition des raies du premier ordre dues aux phonons, nous n'allons considérer que les termes croisés  $P^{ph} P^\mu$ .

### 1.5.3. Description des différentes fluctuations de polarisation

Il est important de noter que le symbole  $\omega$  désigne ici, comme dans la suite du chapitre II, une fréquence et que cette fréquence est exprimée en  $\text{cm}^{-1}$  comme cela est d'usage en spectroscopie Raman.

\* La contribution à  $I^{ph}(\omega)$  provenant des phonons ph peut se traiter en termes d'oscillateurs amortis et s'écrit sous la forme de fonction de Lorentz amortie et est multipliée par un facteur de température  $(n+1)$  dans le cas Stokes

$$\langle P^{ph}(\bar{r}, t) P^{ph}(0, 0) \rangle_{q, \omega} \sim \frac{(n+1)}{\Omega_q} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\omega - \Omega_q)^2}$$

où  $\Omega_q$  est la fréquence du mode phononique et  $\gamma$  est l'amortissement du mode.

\* La contribution à  $I^{ph}(\omega)$  issue des fluctuations de polarisation dues aux défauts peut être traitée à partir du modèle de *Vugmeister (1984)* ayant considéré que les fréquences  $\nu$  réorientationnelles des ions décentrés sont inférieures à celles des phonons et plus spécifiquement à celles du mode mou basse fréquence  $\omega_s$  de  $\text{KTaO}_3$ . Dans le cadre d'une approximation RPA (random phase approximation), on obtient :

$$\langle P^\mu(\bar{r}, t) P^\mu(0, 0) \rangle_{q', \omega'} = \langle P^\mu(\bar{r}) P^\mu(0) \rangle_{q'} \frac{\nu_{q'}}{\nu_{q'}^2 + \omega'^2}$$

où  $\nu_{q'}$  est la fréquence de relaxation de la fluctuation.

Dans le cas statique,

$$\langle P^\mu(\bar{r}, t) P^\mu(0, 0) \rangle_{q', \omega'} = \langle P^\mu(\bar{r}) P^\mu(0) \rangle_{q'} = S(q')$$

ce qui correspond à la fonction de corrélation du paramètre d'ordre introduit par le défaut aléatoire donnant la distorsion statique (*Uwe et al(1986)*)

### 1.5.4. Expression de $\langle P^\mu(\bar{r}) P^\mu(0) \rangle_{q'}$ en terme de corrélation

Soit  $r_c$  la longueur de corrélation de la polarisation autour d'un défaut décentré de moment dipolaire  $d^*$  dans le réseau hôte

$$r_c \sim \epsilon_0^{1/2}$$

Quand cette longueur de corrélation devient supérieure à la distance moyenne entre dipôles, une autre longueur de corrélation  $R_C$ , qui diverge dans le cas où les défauts mènent à une transition de phase structurale, est définie.

La relation entre  $R_C$  et  $r_C$  est :

$$R_C^2 = \frac{\epsilon(T)}{\epsilon_0} r_C^2$$

où  $\epsilon(T)$  est la constante diélectrique du cristal dopé.

*Vugmeister(1984)* et *Diantonio et al (1993)* ont montré que, dans ce cas, la partie statique de la fluctuation de polarisation des défauts devient :

$$\langle P^\mu(\vec{r})P^\mu(0) \rangle_q \sim \frac{1}{(R_C^{-2} + q^2)(r_C^{-2} + q^2)} \quad \text{pour } T \geq T_C$$

L'expression de la moyenne quadratique de la polarisation s'obtient en sommant l'expression précédente sur tous les vecteurs d'onde et devient :

$$\sum_q \langle P^\mu(\vec{r})P^\mu(0) \rangle = \langle (P^\mu)^2 \rangle \sim \frac{r_C}{1 + \frac{r_C}{R_C}}$$

Il faut noter que cette formulation est différente de celle obtenue par *Yacoby (1981)* qui suppose que l'intensité intégrée du spectre Raman du premier ordre induit par les fluctuations ne dépend pas de la longueur de corrélation de la fluctuation.

### 1.5.5. Formulation finale de l'intensité lumineuse diffusée

En combinant les expressions précédentes, on montre que  $I^{ph}(\omega)$  se met sous la forme suivante:

$$I^{ph}(\omega) \sim \int \varphi(\omega') g(\omega, \omega') d\omega'$$

où •  $g(\omega, \omega') = \frac{v(\omega') + \gamma}{(v(\omega') + \gamma)^2 + (\omega - \omega')^2}$  représente une contribution dynamique homogène

•  $\varphi(\omega') = \int \frac{q^2}{(r_C^{-2} + q^2)(R_C^{-2} + q^2)} \frac{1}{\Omega_q} \delta(\omega' - \Omega_q) dq$  représente une contribution

statique inhomogène.

•  $v(\omega') = v(q_{\omega'})$  où  $q_{\omega'}$  est obtenu par la fonction de dispersion  $\omega' = \Omega_q$

On peut utiliser une dispersion de la forme :  $\Omega_q^2 = \Omega_0^2 + v_k^2 q^2$  où  $\Omega_0$  est la fréquence du mode en  $q=0$  et  $v_k$  est homogène à une vitesse.

Comme  $\omega - \Omega_0 \ll \Omega_0$ , la fonction  $\varphi(\omega)$  devient :

$$\varphi(\omega) \sim \frac{\sqrt{\omega - \Omega_0}}{\left(\omega - \Omega_0 + \frac{\Gamma_c^{-2} v_k^2}{2\Omega_0}\right) \left(\omega - \Omega_0 + \frac{R_c^{-2} v_k^2}{2\Omega_0}\right)}$$

pour  $\omega \geq \Omega_0$

pour  $\omega < \Omega_0$

$= 0$

### 1.5.6. Etude de deux cas limites dynamique et statique :

\* Cas limite où  $v+\gamma \gg \frac{\Gamma_c^{-2} v_k^2}{2\Omega_0}$  : cas dynamique

Cela signifie que la fonction dynamique  $g(\omega, \omega')$  est beaucoup plus étendue que la fonction

statique  $\varphi(\omega')$  et que  $I^{Ph}(\omega) \sim g(\omega, \Omega_0) \int \varphi(\omega') d\omega' \sim g(\omega, \Omega_0) \langle (P^\mu)^2 \rangle$

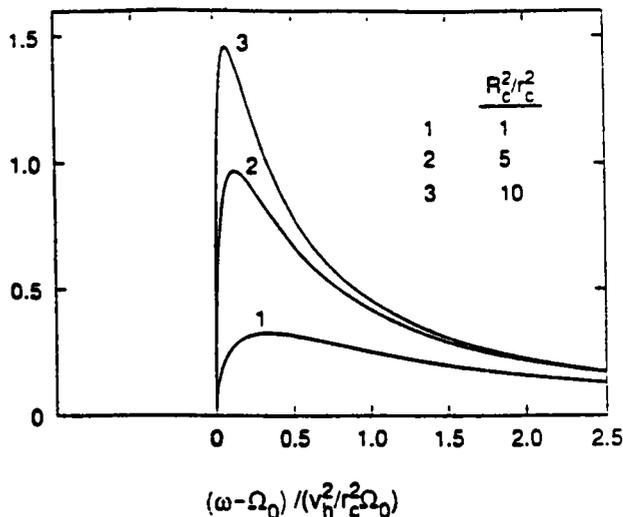
Dans ce cas, le profil de raie est donné par la fonction  $g(\omega, \Omega_0)$  qui diffère de la fonction Lorentzienne par la contribution de la fréquence relaxationnelle  $v$ . L'intensité de la raie est

alors proportionnelle à  $\langle (P^\mu)^2 \rangle$ , fluctuation quadratique du paramètre d'ordre, qui peut alors

être considérée comme la mesure de l'effet précurseur. Cette limite dynamique a été considérée dans le traitement de *Bruce et al (1980)* et de *Yacoby (1978, 1981)* et doit faire apparaître, dans la mesure où  $v$  est grand, une possibilité de diffusion centrale.

\* Limite où  $v+\gamma \ll \frac{\Gamma_c^{-2} v_k^2}{2\Omega_0}$  : cas statique

Dans ce cas  $g(\omega, \omega')$  peut être considérée comme une fonction  $\delta(\omega - \omega')$  par rapport à  $\varphi(\omega')$  et  $I^{Ph}(\omega) \sim \varphi(\omega)$ . Le profil de la raie est alors complètement décrit par la fonction  $\varphi(\omega)$  et correspond à une fonction asymétrique ayant une coupure basse fréquence en  $\omega = \Omega_0$ . La forme de la fonction  $\varphi(\omega)$  est indiquée dans la figure ci-dessous pour différentes valeurs du rapport  $R_c/\Gamma_c$  (*DiAntonio (1993)*)



## II. 2 Résultats expérimentaux de spectroscopie Raman

### II.2.1 Conditions expérimentales et échantillons

#### 2.1.1. Echantillons étudiés

Les spectres Raman ont été enregistrés sur des échantillons de  $\text{KTaO}_3$  pur et de  $\text{KTaO}_3$  dopé au sodium (KTNa) et au lithium (KTL). Le tableau suivant (Tableau II.2.) résume les différentes concentrations étudiées ainsi que les dimensions des cristaux correspondants.

CRISTAL	Longueur L (mm)	Largeur l (mm)	Epaisseur e (mm)	Appellation	$T_c$ ou $T_g$ (K)
$\text{KTaO}_3$	3.33	3.06	4	KT	/
KTNa 16%	5.4	2.14	1.06	KTNa	17
KTL 1%	7.1	6.5	1	KTL 1	/
KTL 1.6%	5.7	2.3	1	KTL 1.6	33
KTL 2.6%	5.25	4.8	0.8	KTL 2.6	46
KTL 3%	4.7	3.2	3	KTL 3	50
KTL 5%	3.5	2.3	2	KTL 5	70

Tableau II.2.: Concentrations et dimensions des cristaux étudiés

Les différents cristaux de KTL ainsi que KTNa proviennent pour la plupart du laboratoire d'IBM Zürich (Suisse) et ont été préparés par lent refroidissement d'une solution haute température de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{A}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en excès (*Van der Klink et Rytz (1982)*). A correspond à Li ou à Na dans le cas de KTL ou KTNa respectivement. L'équation de la réaction est la suivante :



L'échantillon avec 1% de lithium nous a été prêté par le laboratoire d'Acoustique et Optique de la Matière Condensée (Paris) où il a été élaboré par M<sup>r</sup> Ziolkiewicz.

### 2.1.2. Conditions de mesure

On utilise pour exciter l'échantillon la raie verte d'un laser à Argon ( $\lambda=5145\text{\AA}$ ) dans une gamme de puissances comprises entre 200mW et 400mW.

Le spectromètre à double monochromateur Spex 1400 est équipé d'un compteur de photons avec un photomultiplicateur (RCA 31034) refroidi par effet Peltier. L'acquisition de données est assurée par un microprocesseur Datamate et par un PC. Pour les mesures à basse température (entre 300K et 10K), l'échantillon est placé dans un cryostat (Air-Product-Displex) asservi par un contrôleur de température automatique et dont l'évolution en température est commandable à partir d'un PC.

L'ensemble du système, disposé dans la géométrie de diffusion conventionnelle à  $90^\circ$ , est représenté dans la figure II.1.

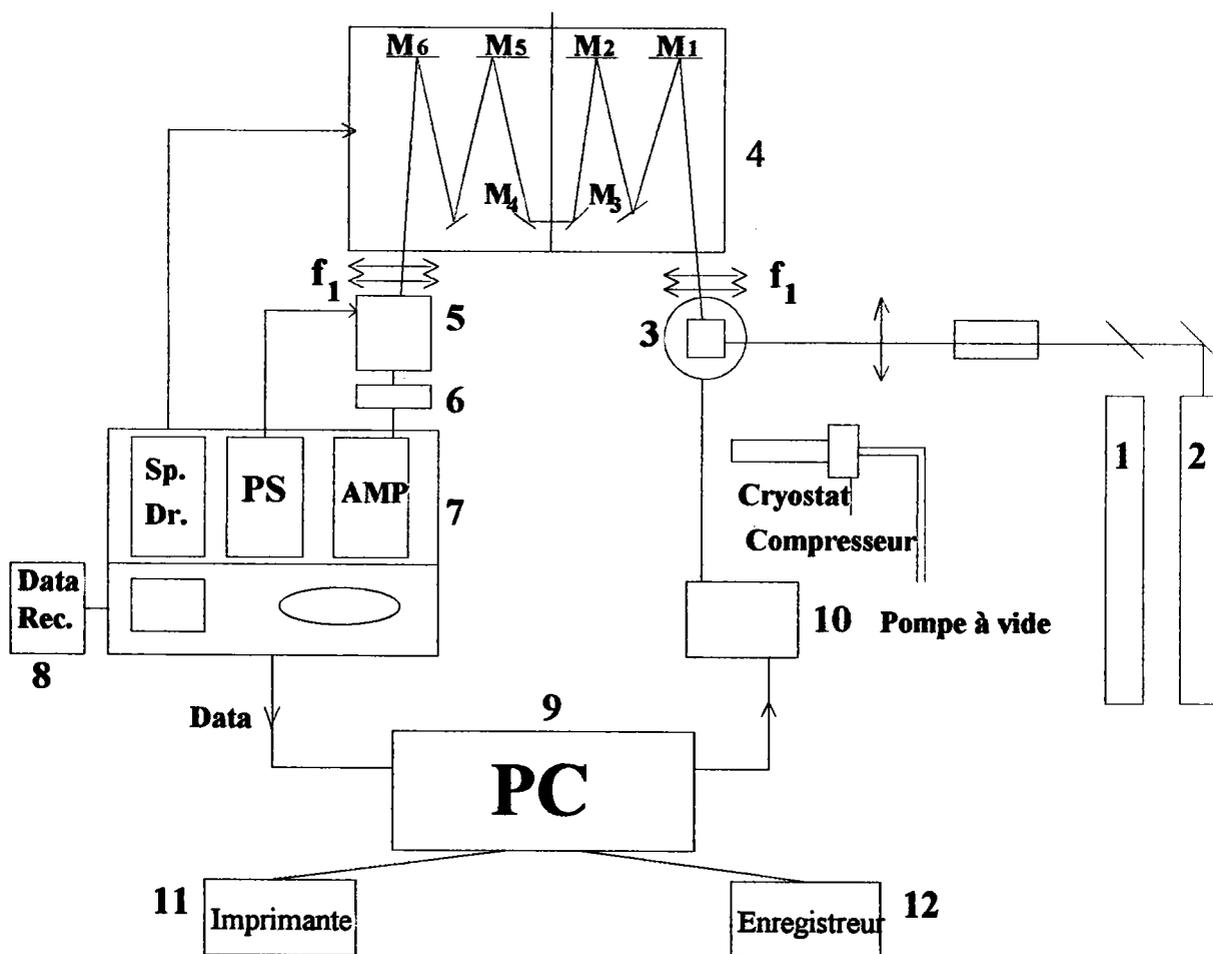


Figure II.1 : Schéma global du spectromètre

Les numéros indiqués sur la figures II.1. ont pour correspondance :

1	Laser He-Ne	7	Amplificateur
2	Laser Argon	8	Enregistreur de données
3	Echantillon	9	Ordinateur PC
4	Spectromètre	10	Contrôle et régulation de température
5	Photomultiplicateur	11	Imprimante
6	Préamplificateur	12	Enregistreur

## II.2.2. Spectres Raman de $\text{KTaO}_3$ pur

La première phase de notre travail a consisté à obtenir dans toute la gamme de températures de 10K à 300K le spectre Raman en processus Stokes de  $\text{KTaO}_3$  pur.

Les différents objectifs de cette étude sont de :

- \* pouvoir faire une comparaison systématique à toute température du spectre du composé pur et des spectres dans les composés dopés.
- \* pouvoir obtenir par soustraction des spectres du composé pur aux spectres du composé dopé les effets spécifiques des défauts introduits.
- \* comparer les spectres de nos échantillons pur  $\text{KTaO}_3$  ou dopés KTL, KTN et KTNa, fabriqués pour la plupart à partir de la même procédure, avec ceux d'autres auteurs (*Uwe et al (1986), Nilsen et Skinner (1967)*)

La figure II.2 montre des exemples typiques de spectres de  $\text{KTaO}_3$  enregistrés de 0 à  $800\text{cm}^{-1}$  et à des températures de 300K, 100K, 50K et 10K.

Le spectre Raman de  $\text{KTaO}_3$  pur obtenu est en accord avec celui enregistré par Nilsen et Skinner et est, comme nous le verrons plus loin, parfaitement interprétable en termes de diffusion du second ordre. Contrairement aux résultats de Uwe et al (1986) aucune structure significative n'apparaît, même aux basses températures, pouvant être attribuée à des diffusions du premier ordre.

La descente en température est caractérisée par une disparition des structures  $S_2$  et  $S_4$  et par l'apparition sur le flanc basse fréquence de  $S_1$  d'un épaulement large mais se détachant progressivement à température décroissante.

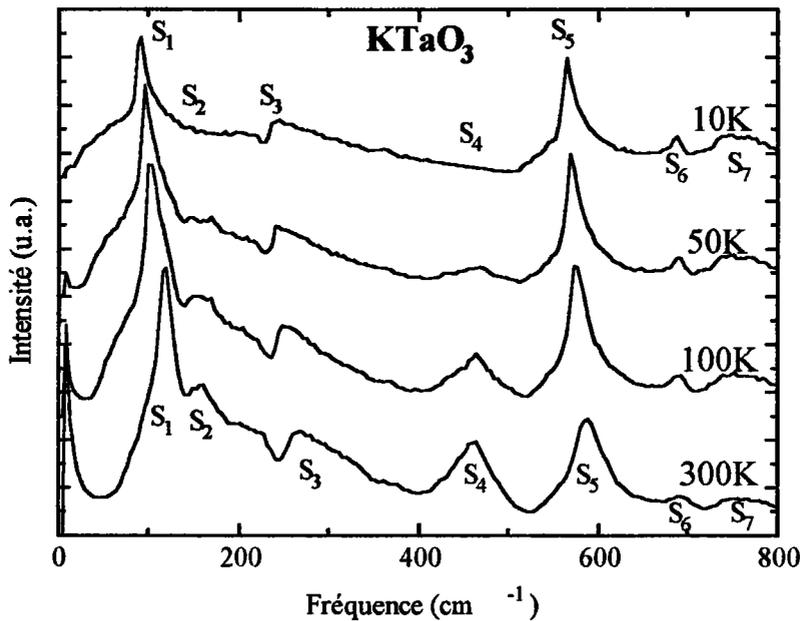


Figure II.2 : Spectres Raman de  $\text{KTaO}_3$  pur à différentes températures

### II.2.3. Comparaison à température ambiante du spectre Raman de $\text{KTaO}_3$ pur et des différents cristaux dopés

Les spectres obtenus à température ambiante pour  $\text{KTaO}_3$  pur,  $\text{KTNa}$  16% et  $\text{KTL}$  1%, 1.6%, 2.6% et 5% sont reportés sur la figure II.3.

L'introduction d'ions substituant K (Li ou Na) même dans des concentrations importantes ( $x_{\text{Na}}=16\%$ ,  $x_{\text{Li}}\leq 5\%$ ), ces ions étant en outre connus comme étant fortement décentrés, n'a que peu d'influence sur le spectre à température ambiante.

Pour les cristaux de  $\text{KTL}$ , seule la partie basses fréquences du spectre montre une légère différence avec l'apparition d'une structure supplémentaire d'autant plus intense que la concentration en lithium est plus élevée.

Le spectre Raman du composé  $\text{KTNa}$  ne diffère également de celui de  $\text{KTaO}_3$  pur qu'aux basses fréquences.

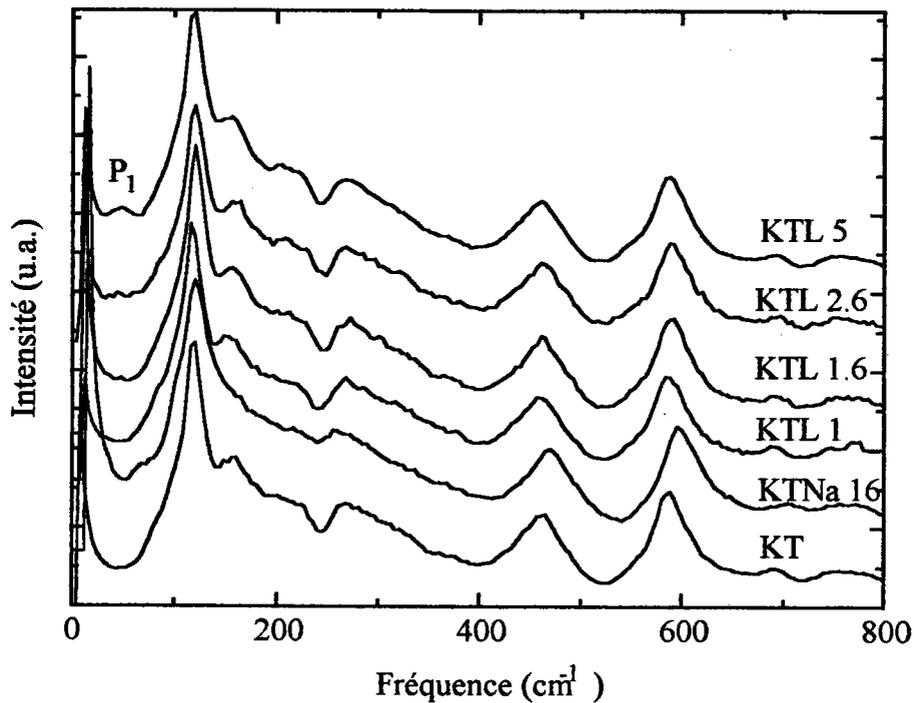
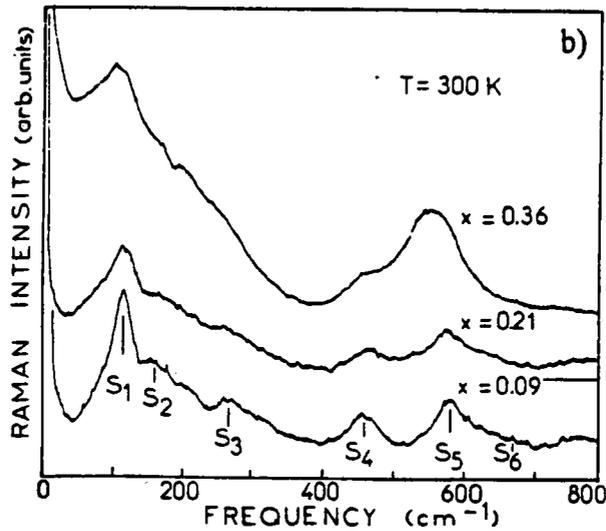
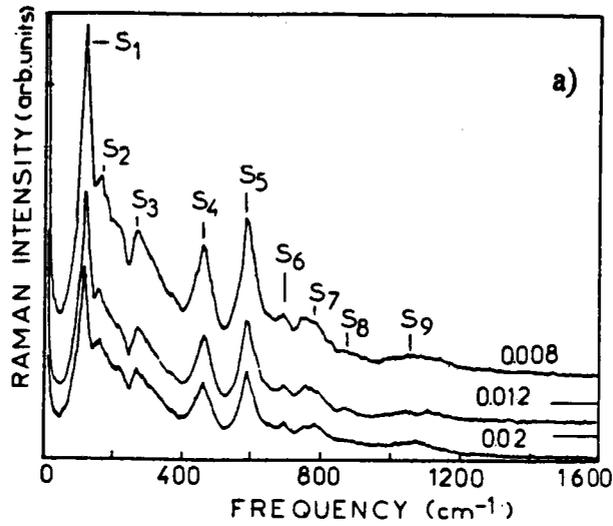


Figure II.3 : Comparaison des spectres Raman de  $\text{KTaO}_3$  pur avec ceux de  $\text{KTaO}_3$  dopé à 300K

A titre de comparaison, le spectre Raman à température ambiante de  $\text{KTaO}_3:\text{Nb}$  avec différentes concentrations en niobium est reporté dans la figure II.4 (*Kugel(1988)*). Les parties a) et b) présentent respectivement les résultats obtenus pour les faibles et fortes concentrations en niobium.

Une seule modification significative du spectre induite par l'introduction du niobium en faible concentration (<2%) consiste en l'apparition d'un fond quasi élastique.

Pour les plus fortes concentrations en niobium, les profils de diffusion se trouvent élargis et se superposent à une diffusion aux intensités croissantes avec les fréquences décroissantes.



**Figure II.4 :** Spectres Raman à 300K de KTN 0.8%, 1.2% et 2% (partie a)) et 9%, 21% et 36% (partie b)) (*Kugel(1988)*)

## II.2.4. Dépendance en température des spectres Raman des cristaux dopés en Nb et Na

Afin d'avoir des éléments de comparaison avec KTL, nous reportons dans cette section, sans néanmoins en faire l'étude systématique, la dépendance en température des spectres Raman de :

\*  $\text{KTaO}_3$  dopé au Nb :  $x_{\text{Nb}}=0.8\%$

\*  $\text{KTaO}_3$  dopé au Nb :  $x_{\text{Nb}}=2\%$

\*  $\text{KTaO}_3$  dopé au Nb :  $x_{\text{Na}}=16\%$

### 2.4.1. Cas de KTN : $x=0.8\%$

La figure II.5 montre le spectre Raman à 673K, 300K, 50K et 8K enregistré dans KTN 0.8% (Kugel et al(1988))

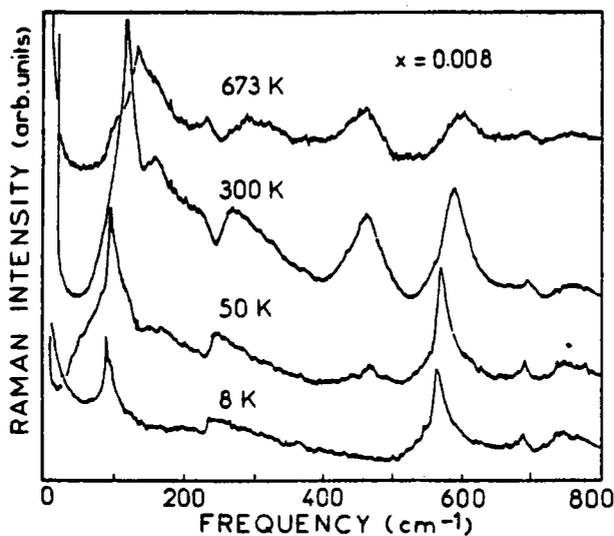


Figure II.5 : Dépendance en température des spectres Raman de KTN 0.8% (Kugel et al(1988))

Le cristal étant connu comme développant la ferroélectricité quantique (Höchli et al (1977), Höchli et Boatner (1979), Schneider et al (1976), Rytz (1983)) et sa température de Curie étant de l'ordre de 0K, les spectres correspondent à la phase cubique paraélectrique. A haute température ( $T > 300\text{K}$ ), l'influence de l'introduction du niobium est négligeable.

On constate un comportement en tout point identique à celui de  $\text{KTaO}_3$  pur avec néanmoins une différence de comportement aux plus basses températures :

- une structure de très faible intensité vers  $540\text{cm}^{-1}$
- la transformation du large épaulement sur le flanc basse fréquence de  $S_1$  en une diffusion quasi élastique.

### 2.4.2. Cas de KTN : $x=2\%$

La figure II.6 montre le spectre Raman à 673K, 300K, 100K, 60K et 35K enregistré dans KTN 2% (Kugel (1988))

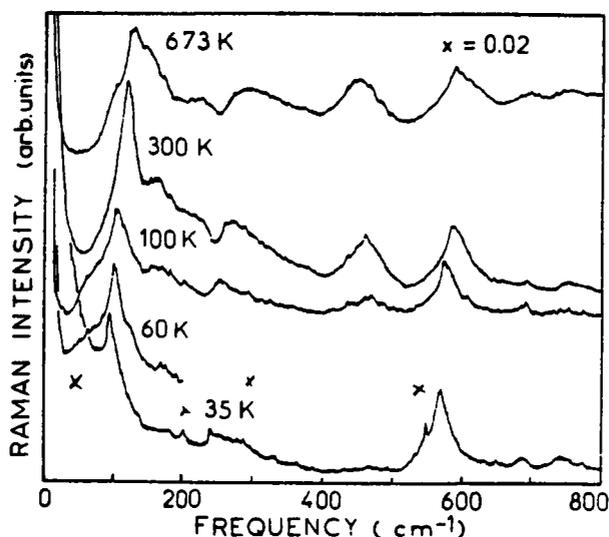


Figure II.6 : Dépendance en température des spectres Raman de KTN 2% (Kugel (1988))

L'introduction de 2% de Niobium dans  $\text{KTaO}_3$  a pour influence d'induire une transition de phase ferroélectrique avec une température de Curie  $T_c$  vers 32K (Rytz (1983)).

Le spectre Raman enregistré montre pour  $T \geq T_c$  le même comportement que dans KT et KTN 0.8%. Pour T proche de  $T_c$  ( $T \approx 35\text{K}$ ), on observe l'apparition de raies supplémentaires vers  $540\text{cm}^{-1}$ ,  $288\text{cm}^{-1}$ ,  $198\text{cm}^{-1}$  et aux basses fréquences ( $\sim 50\text{cm}^{-1}$  très amorties).

Plus récemment, Bouziane (1994) a montré que KTN 2% présente en fait deux transitions : une première transition de la phase cubique vers la phase quadratique se produisant à  $T_1 = 38\text{-}40\text{K}$  et une deuxième transition de cette phase intermédiaire vers une phase rhomboédrique à  $T_2 = 31\text{-}32\text{K}$  ( voir figure I.7 )

### 2.4.3. Cas de KTNa : x=16%

Le spectre de KTNa 16% a été enregistré pour des températures comprises entre 300K et 10K. Les résultats sont présentés sur la figure II.7.

D'après Maglione (1987), la température de transition d'une phase paraélectrique à une phase vitreuse, déterminée à partir du calcul de la divergence de  $\epsilon_{NL}$ , se situe aux alentours de 3.5K pour KTNa 16%.

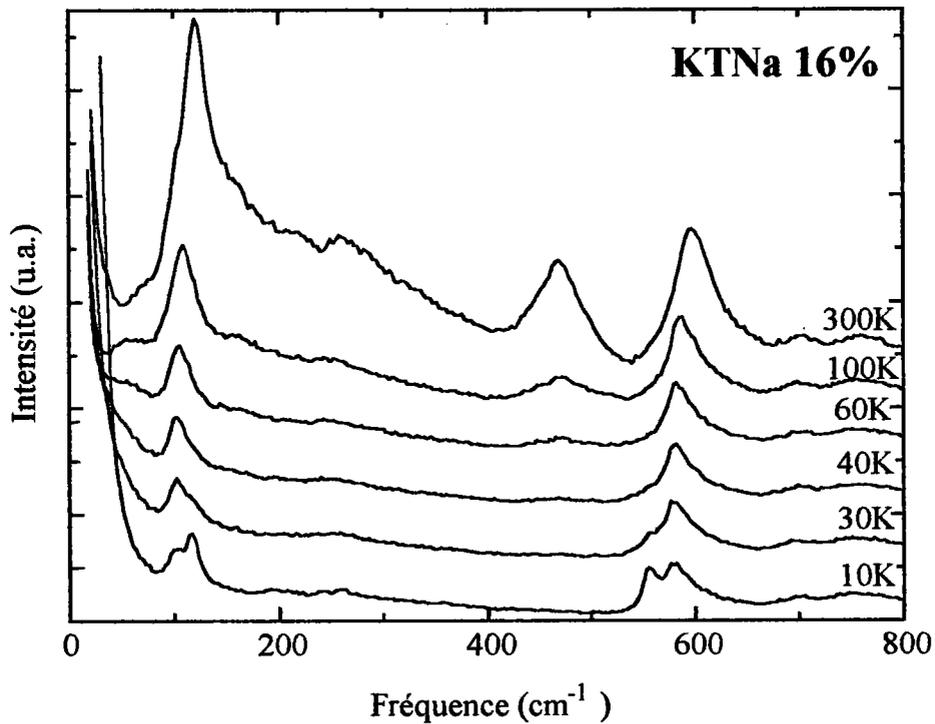


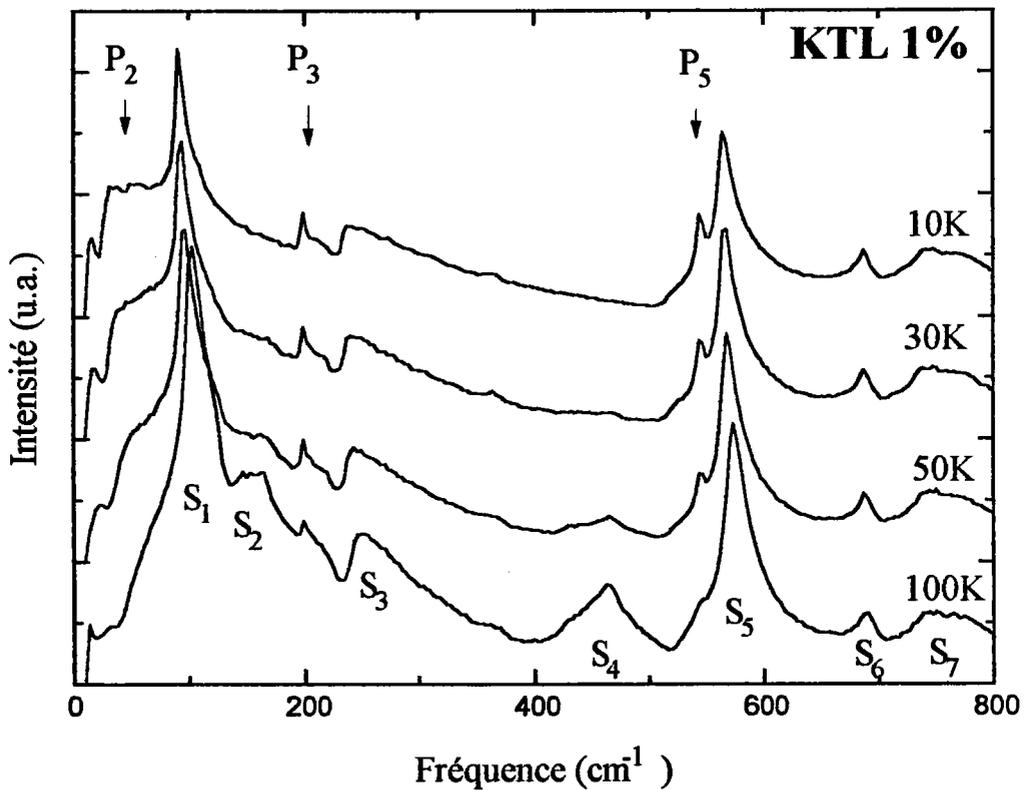
Figure II.7 : Dépendance en température du spectre Raman de KTNa 16%

Des structures supplémentaires apparaissent dans la partie basses fréquences du spectre ainsi qu'une raie supplémentaire vers 550 cm<sup>-1</sup> en dessous de 30K.

## II.2.5. Dépendance en température du spectre Raman de $\text{KTaO}_3$ dopé au Li

### 2.5.1. Cas de KTL 1%

La figure II.8 montre le spectre Raman à 100K, 50K, 30K et 10K enregistré dans KTL 1%.



**Figure II.8 :** Dépendance en température du spectre Raman de KTL 1%

L'introduction de Li, même à très faible concentration, modifie le spectre de  $\text{KTaO}_3$  pur. Trois structures nouvelles notées  $P_2$ ,  $P_3$  et  $P_5$  apparaissent d'autant plus que la température est basse.

L'intensité de ces structures reste néanmoins plus faible que celle des structures affectées à des raies du second ordre notées  $S_i$  sur la figure II.8.

### 2.5.2. Cas de KTL 1.6%

La figure II.9 montre le spectre Raman à 100K, 40K, 30K et 10K enregistré dans KTL 1.6%

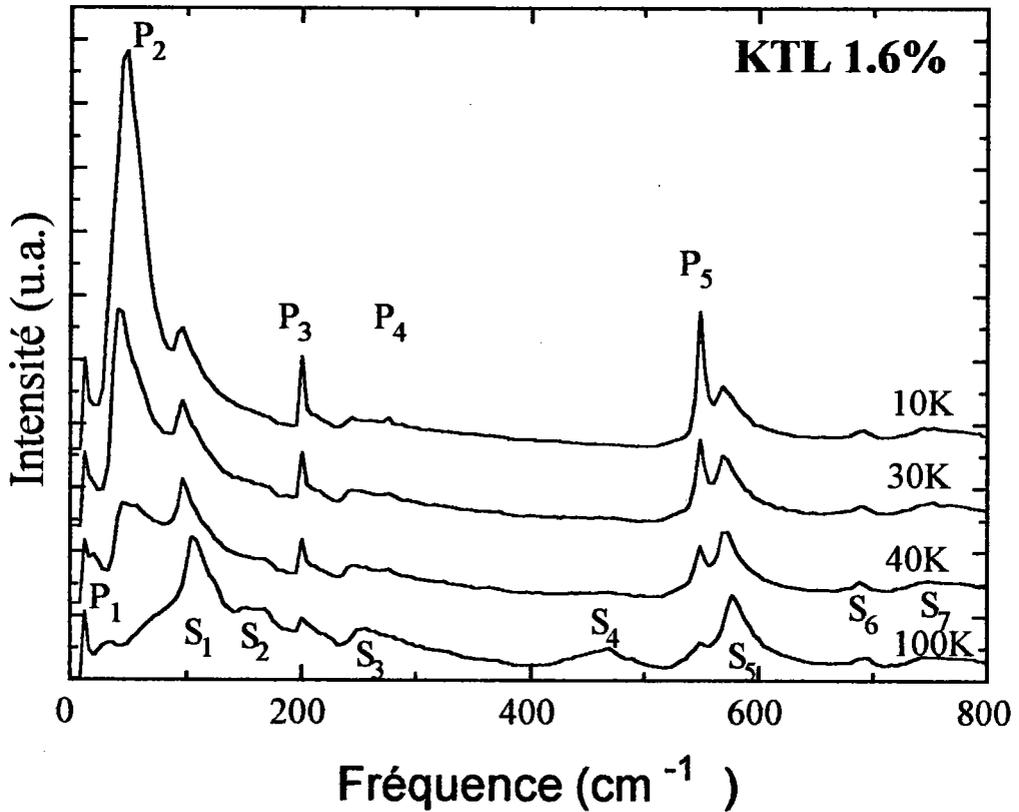


Figure II.9 : Dépendance en température du spectre Raman de KTL 1.6%

Comme dans KTL 1%, des structures supplémentaires par rapport au spectre de KTaO3 pur apparaissent.

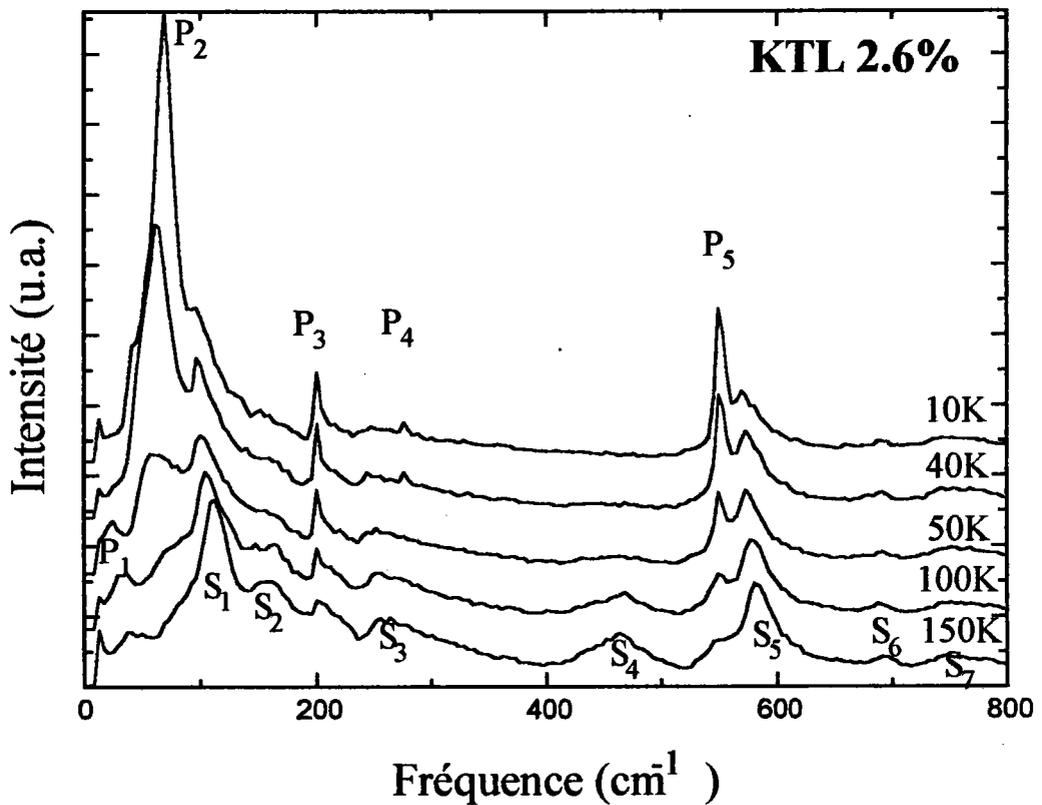
Les structures P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> et P<sub>5</sub> sont beaucoup plus intenses que dans le cas de KTL 1% et deviennent prépondérantes par rapport au spectre du second ordre.

A 10K, une nouvelle structure P<sub>4</sub> de très faible intensité apparaît vers 270 cm<sup>-1</sup>.

La structure notée P<sub>1</sub> disparaît en dessous de 40K.

### 2.5.3 Cas de KTL 2.6%

La figure II.10 montre le spectre Raman à 150K, 100K, 50K, 40K et 10K enregistré dans KTL 2.6%.



**Figure II.10 :** Dépendance en température du spectre Raman de KTL 2.6%

Dans le spectre de KTL 2.6%, les mêmes structures apparaissent que dans celui de KTL 1.6%, mais de façon plus intense.

Le pic P<sub>4</sub> est déjà nettement visible sur le spectre à 40K.

Par contre, le pic P<sub>1</sub> qui était encore légèrement visible à 40K dans le cas de KTL 1.6% ne l'est plus à cette même température dans le cas de KTL 2.6%.

### 2.5.4 Cas de KTL 3%

La figure II.11 montre le spectre Raman à 150K, 100K, 70K, 50K, 40K et 10K enregistré dans KTL 3%

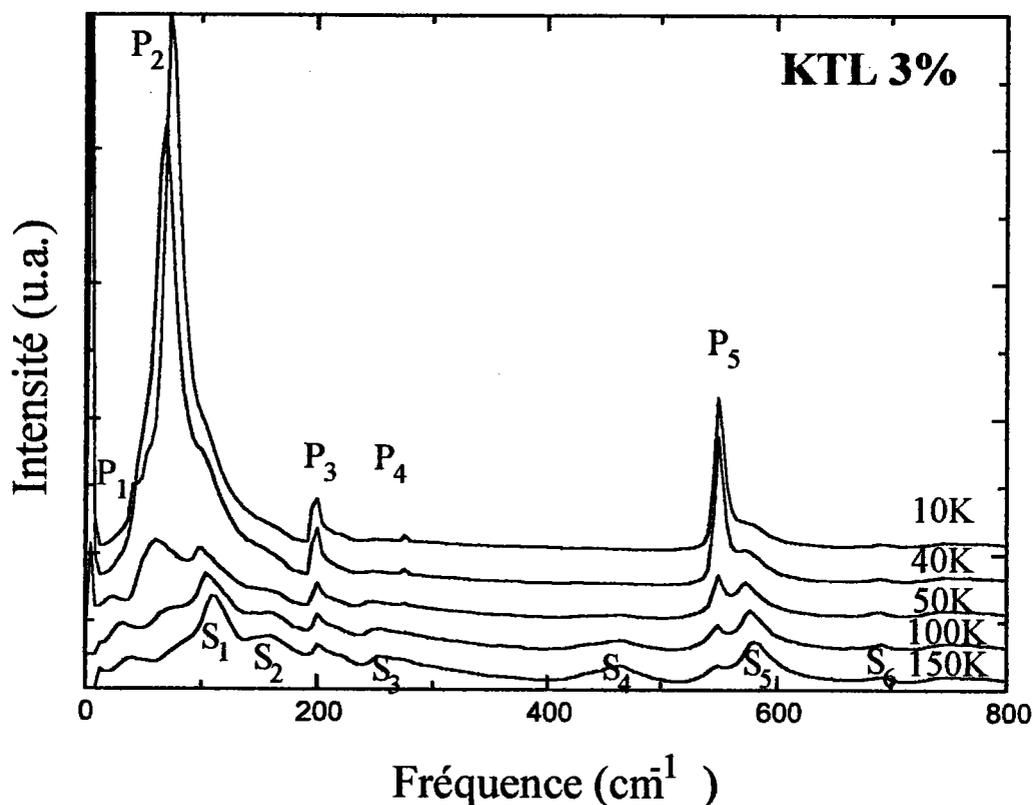


Figure II.11: Dépendance en température du spectre Raman de KTL 3%

Les structures P<sub>2</sub> et P<sub>5</sub> sont encore plus intenses par rapport au spectre du second ordre que dans le spectre de KTL 2.6%.

Comme dans le cas de KTL 2.6%, le pic P<sub>1</sub> n'est plus visible en dessous de 50K alors que le pic P<sub>4</sub> apparaît à T ≤ 40K.

### 2.5.5. Cas de KTL 5%

La figure II.12 montre le spectre Raman à 150K, 100K, 70K et 60K (partie a)) et à 50K, 40K, 30K et 10K (partie b)) enregistré dans le cas de KTL 5%

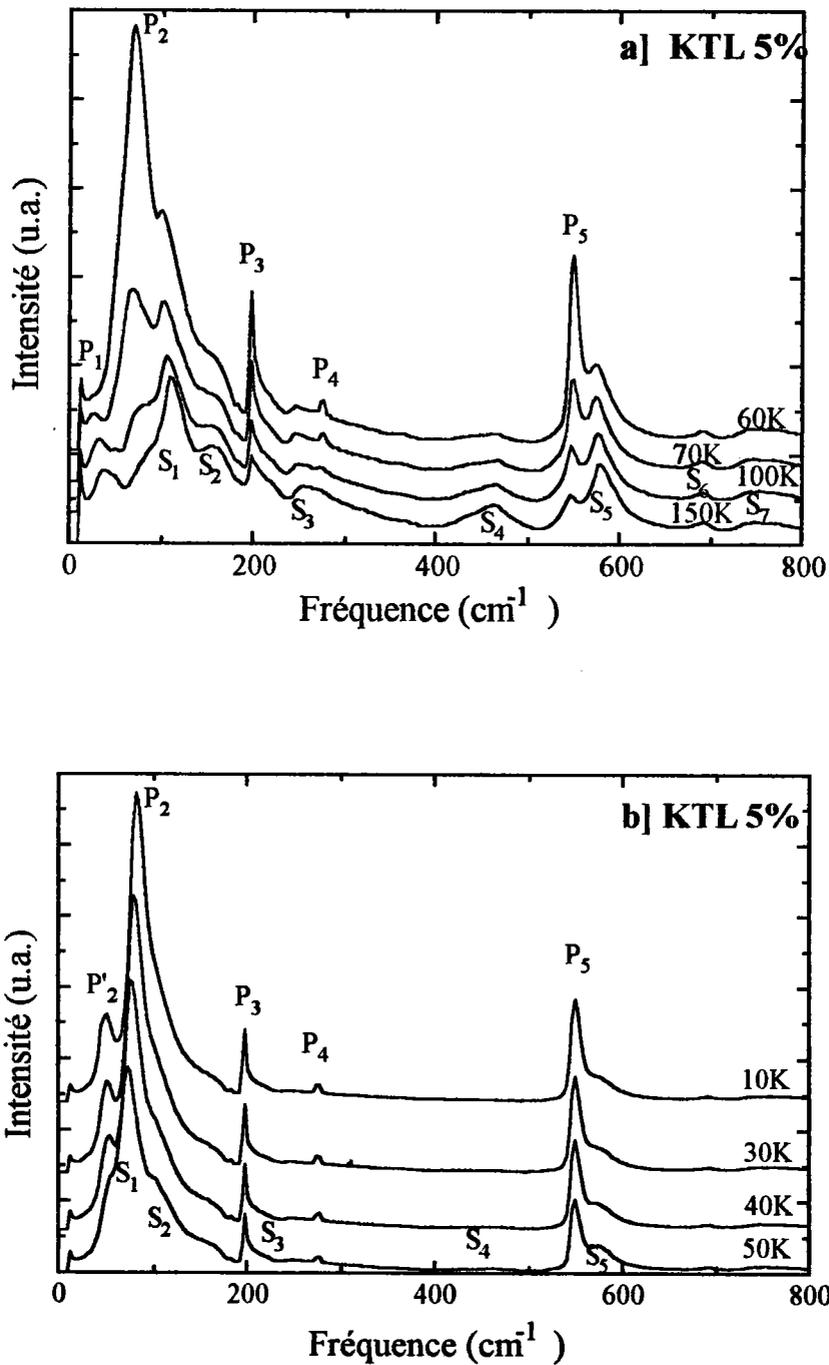


Figure II.12 : Dépendance en température du spectre Raman de KTL 5% entre 150 et 60K (partie a)) et entre 50 et 10K (partie b))

La structure  $P_1$  reste visible pour des températures supérieures à 60K alors que le pic  $P_4$  apparaît pour des températures inférieures ou égales à 70K. Il faut noter dans le spectre de KTL 5% une différence importante par rapport aux autres concentrations à basse température se traduisant par l'apparition d'une structure supplémentaire  $P'_2$  dont l'intensité augmente lorsque la température décroît.

## **II.3. Analyse des résultats Raman et discussion**

### **II.3.1 Interprétation du spectre Raman de $\text{KTaO}_3$ pur**

Conformément aux rappels effectués dans le chapitre I (voir tableau I.2.) et aux calculs qui seront menés dans le chapitre V de ce mémoire, le spectre Raman de  $\text{KTaO}_3$  pur pour des températures comprises entre 300K et 8K peut être interprété en termes de processus de diffusion du second ordre.

L'apparition de raies du premier ordre normalement interdites est liée à la présence d'impuretés résiduelles.

### **II.3.2. Etude du spectre Raman de KTL**

#### **3.2.1. Procédure de calcul et profil de raies**

Le spectre de  $\text{KTaO}_3$  pur peut être attribué exclusivement à des processus du second ordre.

Afin de supprimer cette contribution du second ordre et de mettre en évidence la contribution spécifique du lithium, il a été fait systématiquement la soustraction du spectre de  $\text{KT}$  pur à celui de KTL.

Cette soustraction n'est évidemment pas possible à partir des différents spectres Raman d'origine : leur intensité dépendant de paramètres expérimentaux comme la taille du cristal ainsi que les conditions de réglages. Une référence permettant de comparer les intensités des spectres des différents échantillons est donc indispensable. En raison de sa stabilité en fréquence et de sa faible variation en intensité lorsque la température varie, nous avons choisi systématiquement comme référence la raie  $S_5$  du second ordre de  $\text{KTaO}_3$  pur située à  $560 \text{ cm}^{-1}$  et nous avons renormalisé le spectre dopé à chaque température par rapport à cette raie. Nous avons procédé ensuite d'une façon systématique à la soustraction du spectre pur au spectre dopé renormalisé.

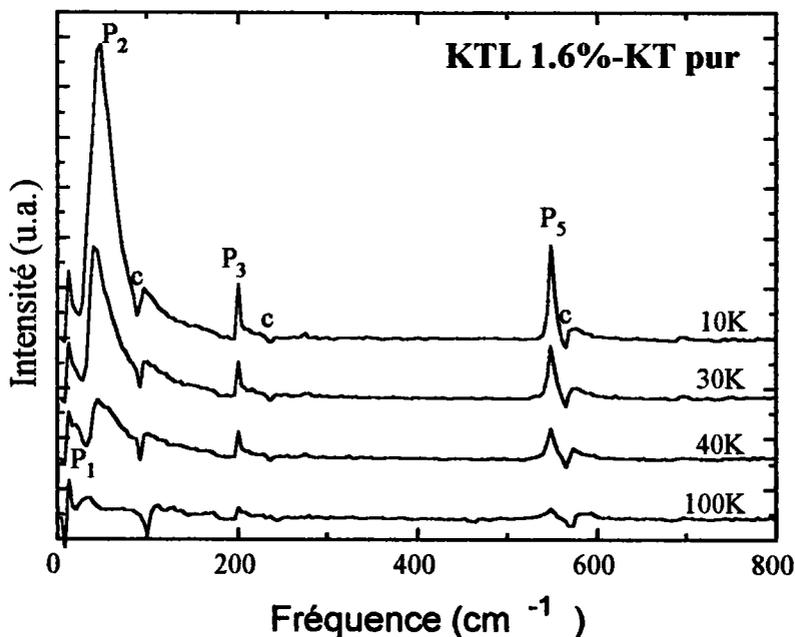
Les figures II.13 à II.15 montrent les résultats obtenus dans le cas de KTL 1.6%, 2.6% et 5% respectivement.

Les cinq structures indexées de P<sub>1</sub> à P<sub>5</sub> subsistent principalement dans ces spectres différence. Dans le cas de KTL 5%, une sixième structure P<sub>2</sub> apparaît aux basses fréquences et à basse température.

Les "creux" c apparaissant dans les spectres différence sont dus au décalage de la norme et ne doivent pas être pris en compte.

L'application systématique de cette procédure de soustraction sur toutes les concentrations en lithium et à toutes les températures permet d'étudier le comportement en fréquence et en intensité de ces différentes raies en fonction de la température et de la concentration en dopant.

Par ailleurs, elle permet d'obtenir pour les différentes raies un profil de raie séparé du spectre du second ordre superposé dans les spectres d'origine.



**Figure II.13 : Dépendance en température du spectre Raman différence KTL 1.6%-KTaO<sub>3</sub>**

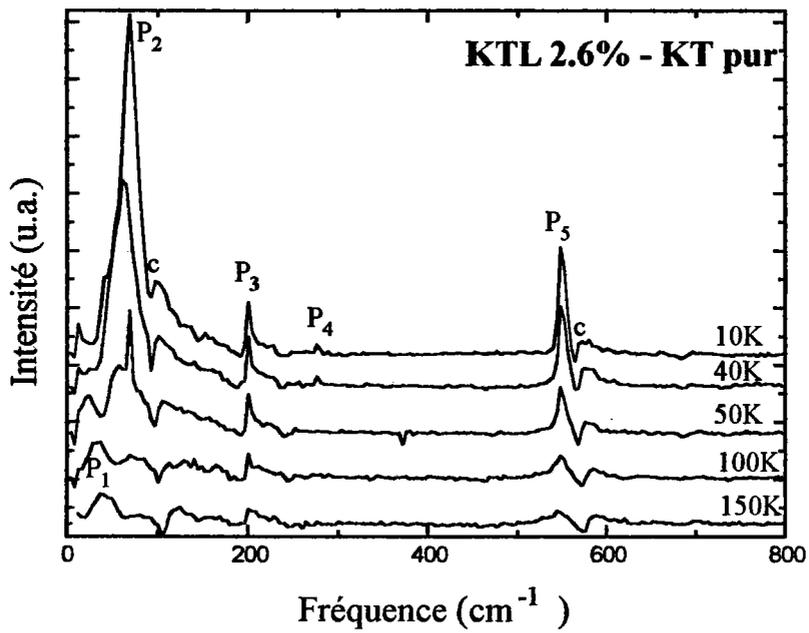


Figure II.14 : Dépendance en température du spectre Raman différence KTL 2.6%-KTaO<sub>3</sub>

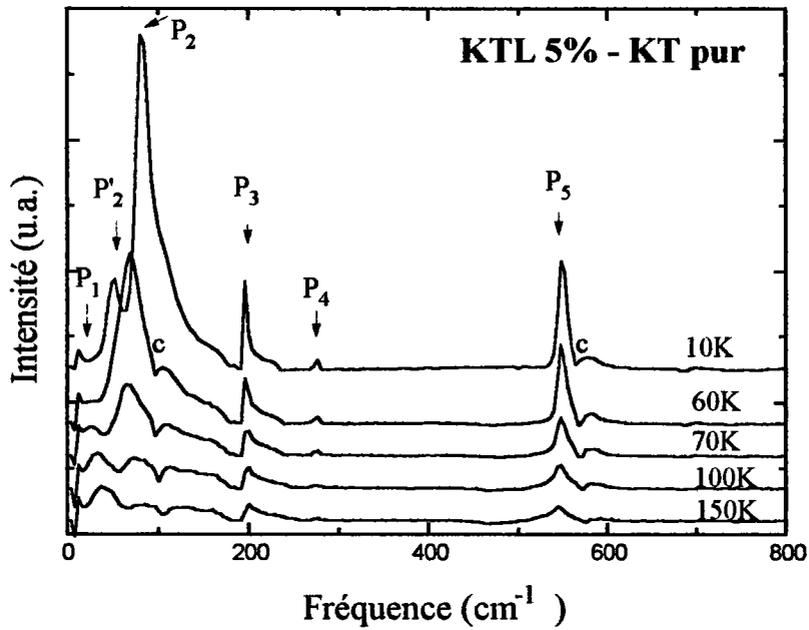


Figure II.15 : Dépendance en température du spectre Raman différence KTL 5%-KTaO<sub>3</sub>

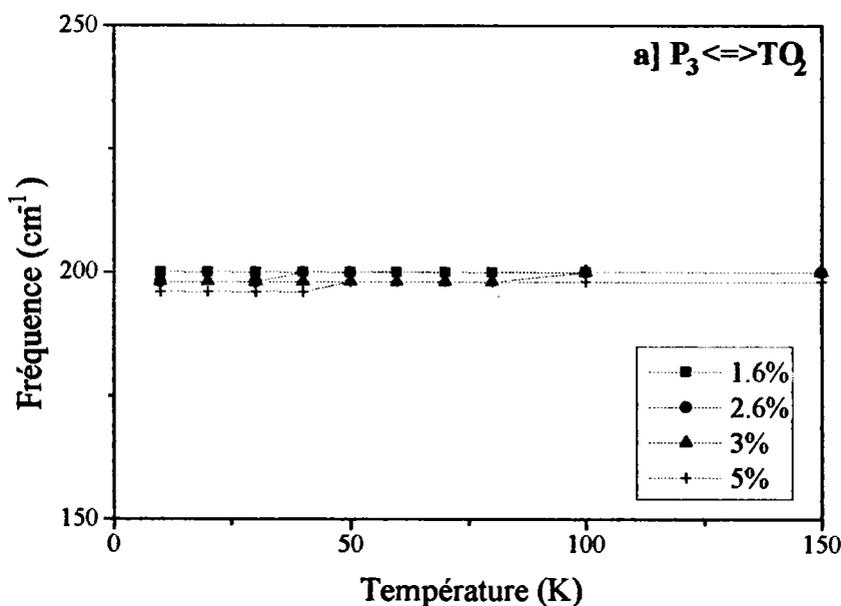
### 3.2.2. Comportement en fréquence des structures supplémentaires apparaissant dans les spectres différence

La détermination des fréquences des pics  $P_3$ ,  $P_4$  et  $P_5$  est facile car ces structures se détachent nettement des autres pics. On relève systématiquement la fréquence à laquelle leur intensité est maximum et on constate qu'elles apparaissent à la même fréquence quelles que soient la température et la concentration en lithium :

- \*  $198 \text{ cm}^{-1}$  pour  $P_3$
- \*  $276 \text{ cm}^{-1}$  pour  $P_4$
- \*  $548 \text{ cm}^{-1}$  pour  $P_5$

Ces structures correspondent, en accord avec *Nilsen et Skinner (1967)* et *Currat et al (1985)*, aux composantes transverses des modes optiques  $TO_2$ ,  $TO_4$  et  $TO_3$  respectivement.

La figure II.16 a), b) et c) montre le résultat obtenu dans le cas de la structure  $P_3$ ,  $P_4$  et  $P_5$  respectivement.



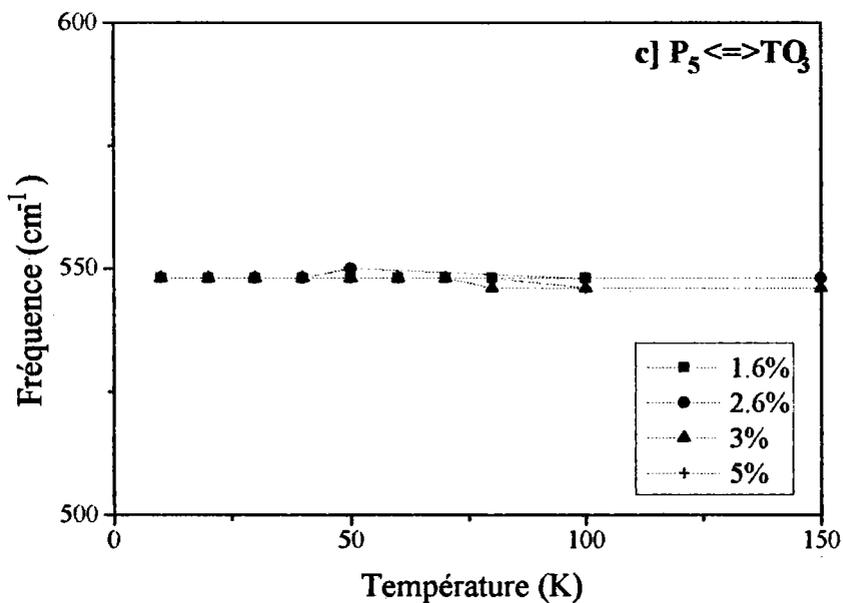
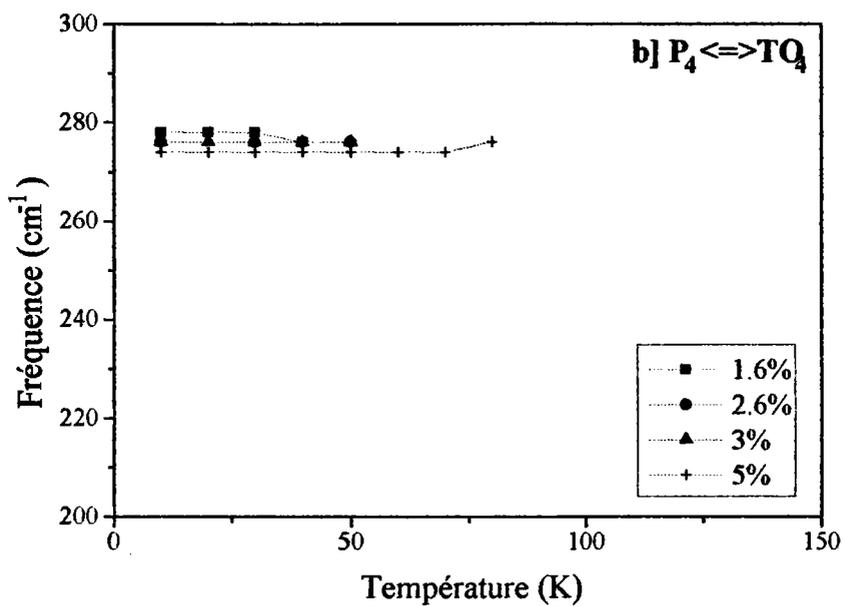


Figure II.16 : Dépendance en température de la fréquence des pics  $P_3$  (a),  $P_4$  (b) et  $P_5$  (c) pour différentes concentrations en lithium.

Dans le cas des structures  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P'_2$  la détermination de leur fréquence est plus délicate car ces structures apparaissent à des fréquences très voisines entre elles. Il est donc nécessaire de séparer la contribution de ces raies en procédant à la modélisation du spectre différence

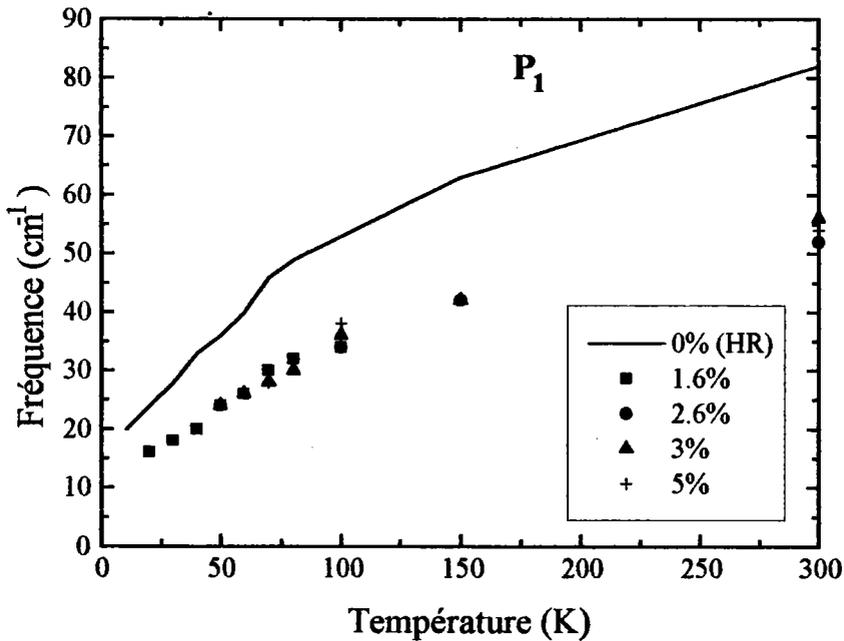
dans sa partie basses fréquences par un spectre théorique. Pour cela, nous supposons que le spectre est composé de N Lorentziennes de la forme :

$$L_i(\omega) = \left( \frac{1}{\exp \frac{\omega}{0.69T} - 1} + 1 \right) \frac{f_i \Gamma_i \omega_i^2 \omega}{(\omega^2 - \omega_i^2) + \Gamma_i^2 \omega^2}$$

avec  $3(N+1)$  paramètres. Nous ajustons les  $3N$  premiers paramètres correspondant aux N triplets  $(\omega_i, \Gamma_i, f_i)$  (avec  $i$  variant de 1 à N) et nous fixons les trois derniers représentant la température T, le pas p avec lequel on désire travailler et le seuil  $\Delta$  en dessous duquel les intensités des différentes courbes  $L_i(\omega)$  sont négligées.

Nous ajustons ces différents paramètres jusqu'à obtention d'un bon accord entre le spectre théorique et le spectre expérimental.

Les résultats des ajustements ainsi obtenus sont présentés dans les figures II.17 à II.19



**Figure II.17 :** Dépendance en température de la fréquence du pic  $P_1$  pour différentes concentrations en Li. La fréquence du mode  $TO_1$  dans  $KTaO_3$  pur déterminée par spectrométrie Hyper-Raman (Vogt et Uwe (1984), Kugel et al (1984)) est reportée pour comparaison.

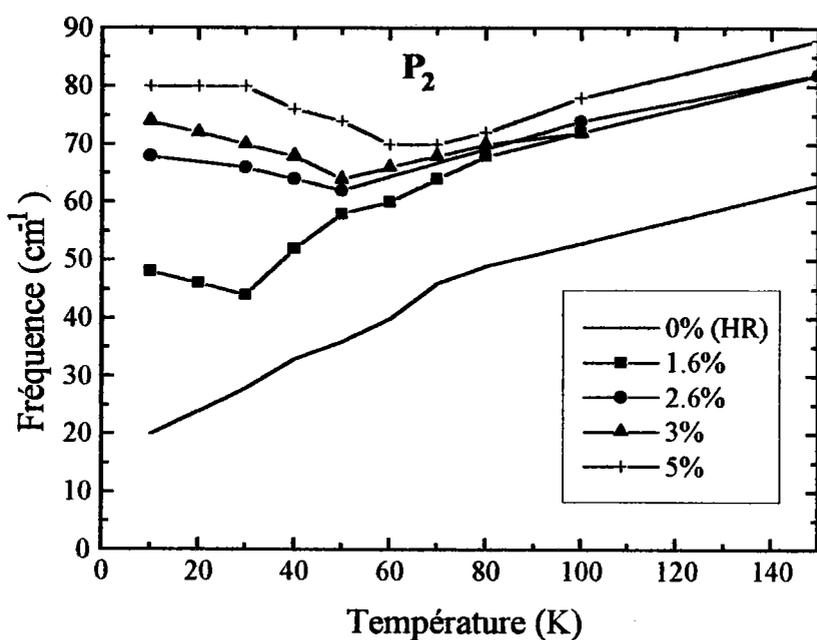


Figure II.18 : Dépendance en température de la fréquence du pic  $P_2$  pour différentes  $x_{Li}$ . La fréquence du mode  $TO_1$  de  $KTaO_3$  pur (Vogt et Uwe (1984), Kugel et al (1984)) est reportée pour comparaison.

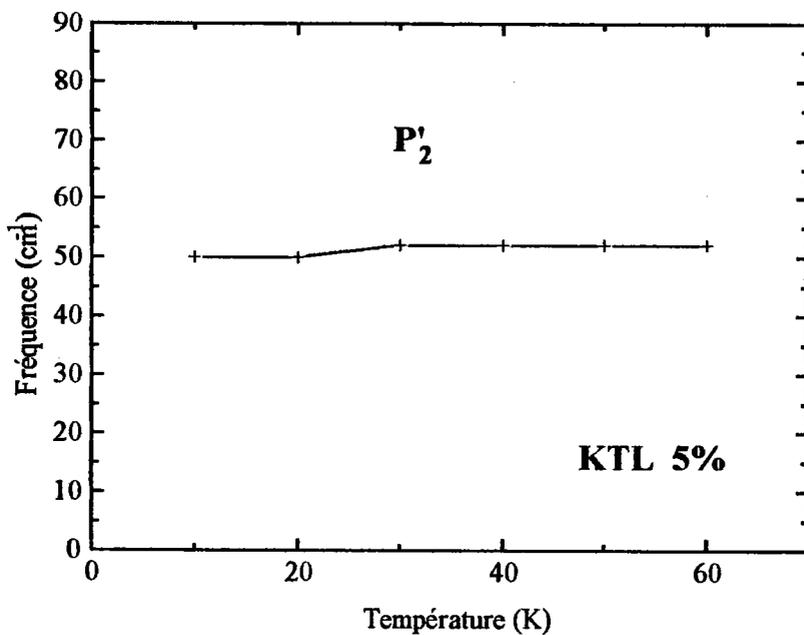


Figure II.19 : Dépendance en température de la fréquence du pic  $P'_2$  pour KTL 5%

Ces figures II.16 à II.19 montrent que plusieurs types de comportements sont à distinguer :

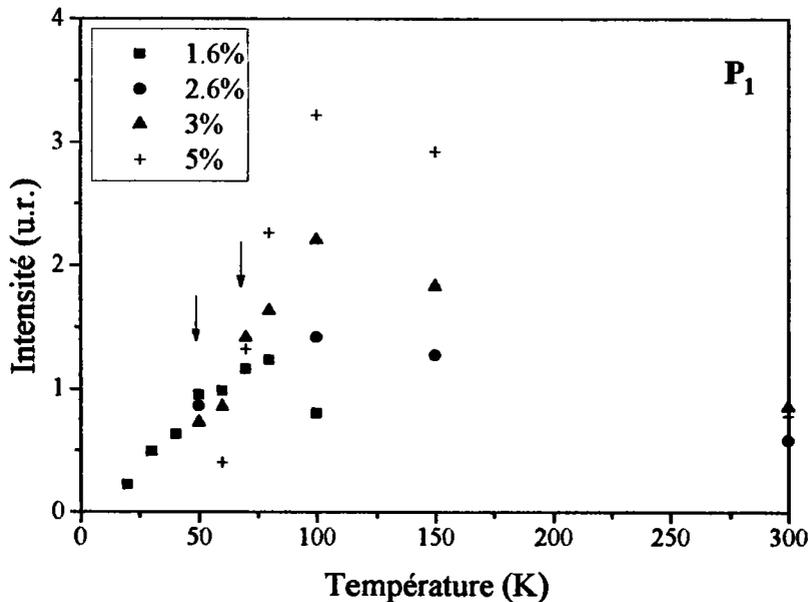
\* Les structures P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub> et P<sub>5</sub> apparaissent à une fréquence indépendante de la concentration en lithium et de la température. Ces fréquences correspondent exactement à celles des modes optiques TO<sub>2</sub>, TO<sub>4</sub> et TO<sub>3</sub> respectivement.

\* Les structures P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> ont une fréquence qui diminue lorsque la température décroît jusqu'à une température proche de T<sub>g</sub> ou T<sub>c</sub> selon la concentration considérée. En dessous de cette température, le pic P<sub>2</sub> est encore visible contrairement au pic P<sub>1</sub> et sa fréquence augmente quand la température diminue. La fréquence du pic P<sub>1</sub> varie peu avec la concentration en lithium alors que celle du pic P<sub>2</sub> est une fonction croissante de la concentration en lithium.

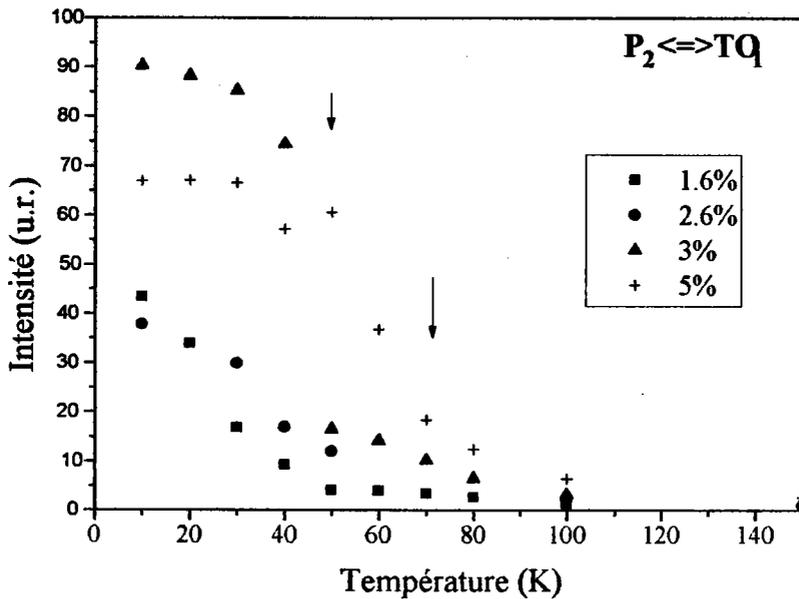
\* Le pic P'<sub>2</sub> n'est visible que dans le cas de KTL 5% et uniquement aux basses températures.

### 3.2.3. Comportement de l'intensité intégrée

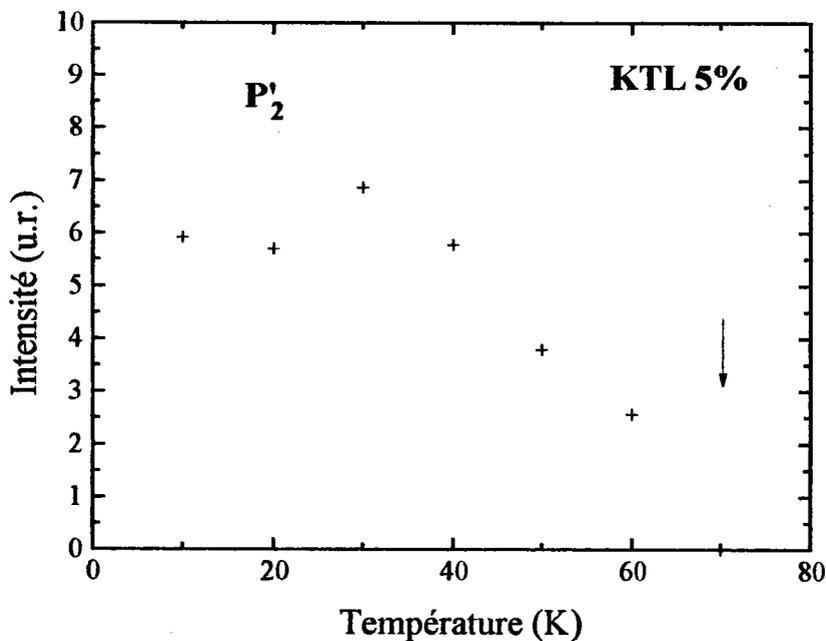
Les figures II.20 à II.22 montrent la dépendance en température des intensités intégrées des pics P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> et P'<sub>2</sub>. Ces intensités sont calculées à partir des spectres "différence" obtenus selon la méthode décrite dans le paragraphe 3.2.2. et sont systématiquement corrigées par le facteur de température.



**Figure II.20:** Dépendance en température de l'intensité intégrée du pic P<sub>1</sub> pour différentes concentrations en lithium. Les flèches indiquent les températures T<sub>c</sub> = 50K et 70K. Les traits sont des guides pour les yeux.



**Figure II.21 :** Dépendance en température de l'intensité intégrée du pic P<sub>2</sub> pour différentes concentrations en lithium. Les flèches indiquent les températures T<sub>c</sub> = 50K et 70K. Les traits sont des guides pour les yeux.



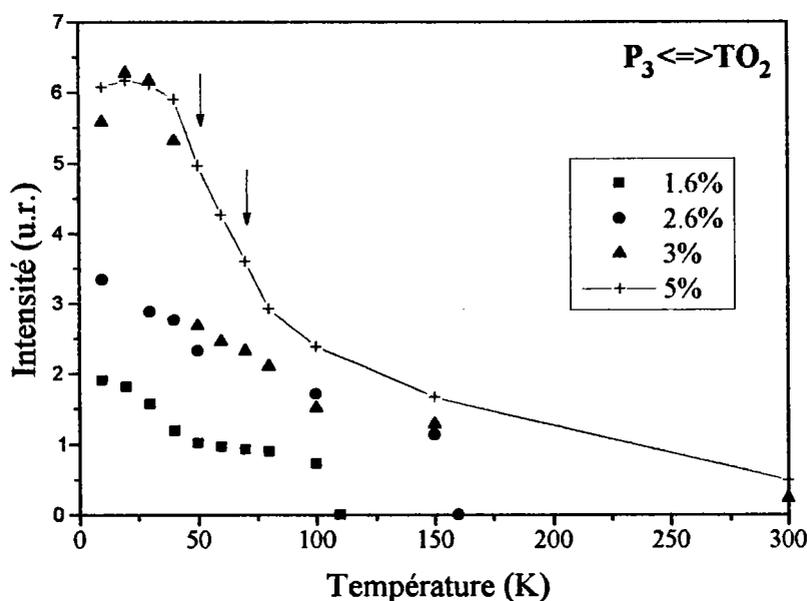
**Figure II.22 :** Dépendance en température de l'intensité intégrée du pic P'<sub>2</sub> pour KTL 5%. La flèche indique la température T<sub>c</sub> = 70K. Le trait est un guide pour les yeux.

Seule l'intensité intégrée de KTL 5% est représentée pour le pic P<sub>2</sub> car il est impossible de la déterminer correctement dans le cas de KTL 2.6% et 3% où cette structure ne constitue qu'un épaulement très faible du pic P<sub>2</sub>.

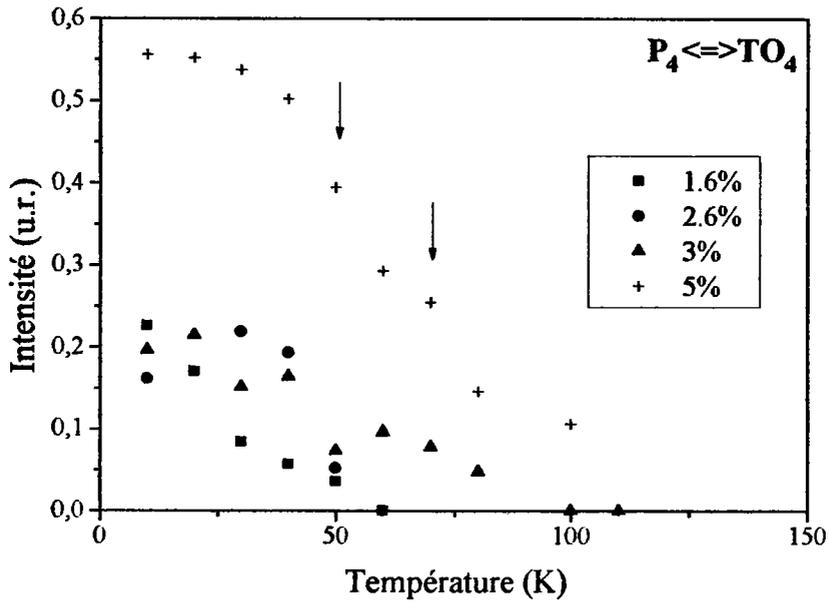
Dans le cas des pics P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub> et P<sub>5</sub>, nous calculons l'aire de ces structures et nous la corrigeons par le facteur de température à chaque fois qu'il intervient de façon non négligeable (c'est-à-dire dans les cas où  $n(\omega) \geq 10^{-3}$ ).

Les figures II.23 à II.25 montrent les résultats ainsi obtenus.

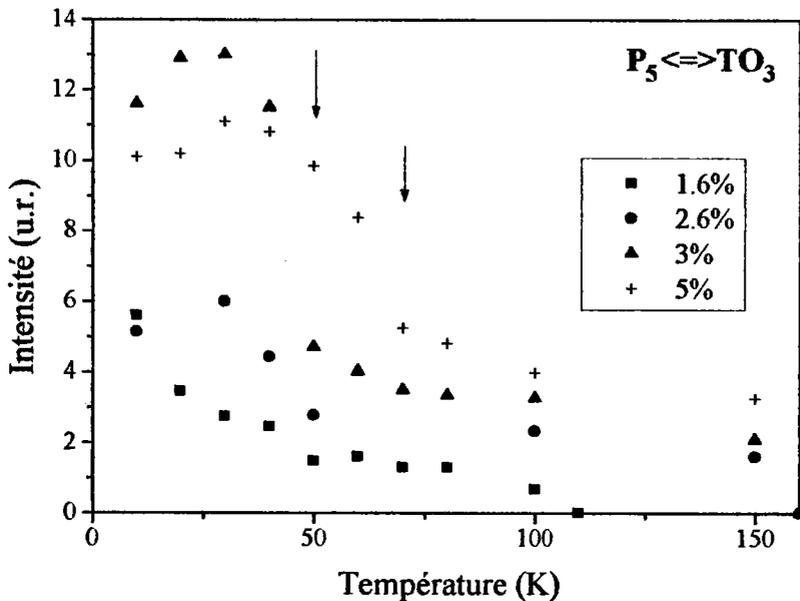
Notons que les différentes intensités intégrées des figures II.20 à II.25 sont données en unité relatives (u.r.) ce qui signifie qu'elles sont comparables entre elles. Les valeurs indiquées soulignent la faible intensité de la structure P<sub>4</sub> devant celle des autres structures.



**Figure II.23 :** Dépendance en température de l'intensité intégrée du pic P<sub>3</sub> pour différentes concentrations en lithium. Les flèches indiquent les températures T<sub>c</sub> = 50K et 70K. Les traits sont des guides pour les yeux.



**Figure II.24 :** Dépendance en température de l'intensité intégrée du pic P<sub>4</sub> pour différentes concentrations en lithium. Les flèches indiquent les températures T<sub>c</sub> = 50K et 70K. Les traits sont des guides pour les yeux.



**Figure II.25 :** Dépendance en température de l'intensité intégrée du pic P<sub>5</sub> pour différentes concentrations en lithium. Les flèches indiquent les températures T<sub>c</sub> = 50K et 70K. Les traits sont des guides pour les yeux.

Ces figures montrent que les structures  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$ ,  $P_5$  ont le même comportement en intensité : leur intensité intégrée augmente lentement lors du refroidissement puis rapidement près de 30K, 40K, 50K et 70K respectivement pour KTL 1.6%, 2.6%, 3% et 5%. Excepté pour KTL 1.6%, on observe un phénomène de saturation aux basses températures.

Le pic  $P_1$  a un comportement particulier : son intensité intégrée augmente lorsque la température diminue de 300K à 80K pour KTL 1.6%, 100K pour KTL 2.6%, 150K pour KTL 3% et KTL 5%. Aux températures inférieures, l'intensité s'écroule et le pic  $P_1$  disparaît.

### 3.2.4. Autre type de traitement pour le pic $P_4$

Les figures II.14, II.15 et II.24 montrent que l'intensité du pic  $P_4$  est beaucoup plus faible que celle obtenue pour les autres raies.

Comme l'ont souligné *Toulouse et al (1991)*, le comportement de cette raie est différent de celui des autres raies, d'une part en raison de sa faible intensité et d'autre part compte tenu de sa température d'apparition.

Un autre traitement, non plus à partir du spectre différence mais à partir du spectre de KTL, semble donc nécessaire pour analyser le comportement en intensité de cette structure. La partie du spectre Raman comprise entre 230 et 300  $\text{cm}^{-1}$  est modélisée grâce au logiciel de traitement de données "Peakfit". La fonction utilisée pour ajuster le pic  $P_4$  est celle correspondant à l'intensité d'une raie Raman Stokes du premier ordre. Deux autres fonctions correspondant à l'intensité Raman du second ordre sont utilisées pour le reste de cette portion de spectre.

La figure II.26 montre l'accord entre les données expérimentales et le calcul dans le cas de KTL 5% à différentes températures.

Le même traitement a été fait pour les différentes concentrations en lithium excepté dans le cas de KTL 1% où ce pic n'est pas visible même à 10K.

Les résultats obtenus sont reportés dans la figure II.27 et montrent un comportement analogue à celui observé dans la procédure de calcul utilisant la soustraction.

Dans les deux cas, le pic  $P_4$  est visible à des températures légèrement supérieures à la température de transition de phase.

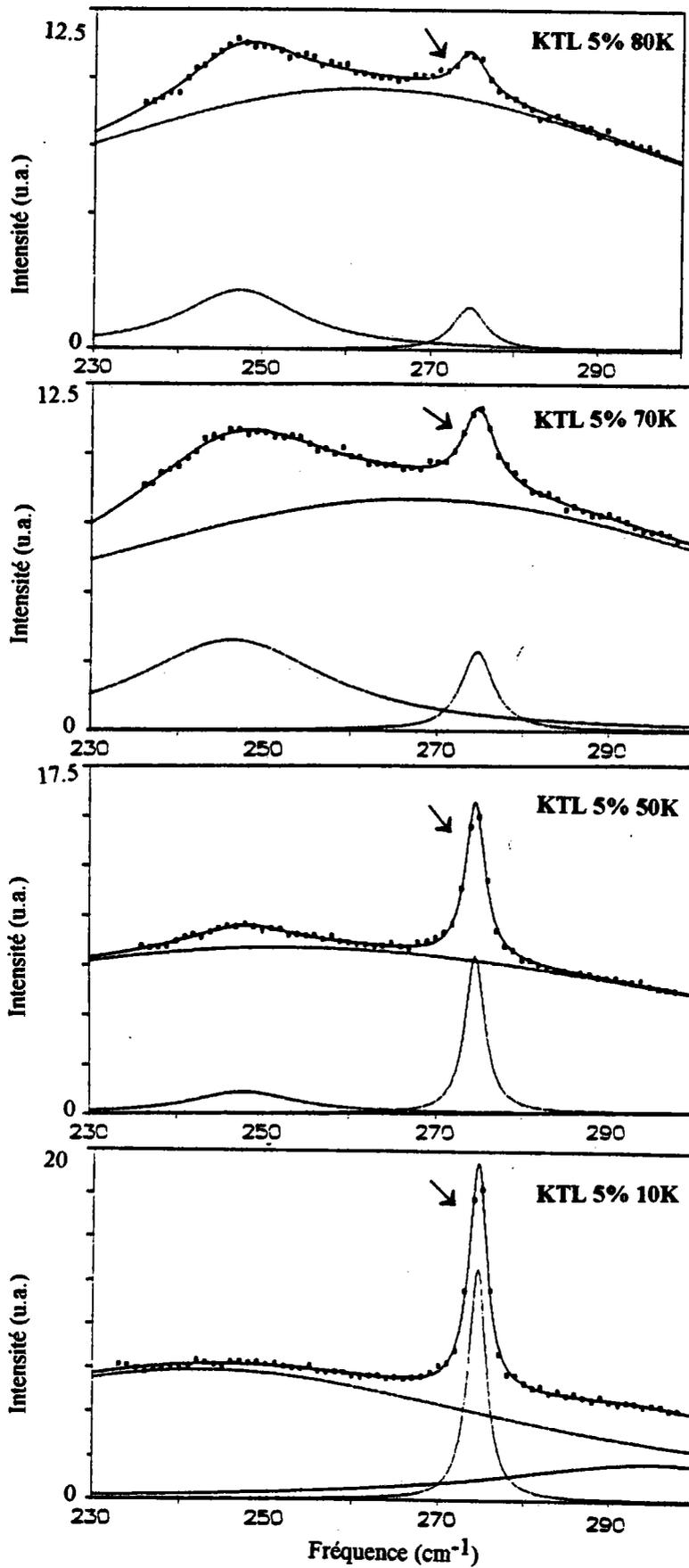
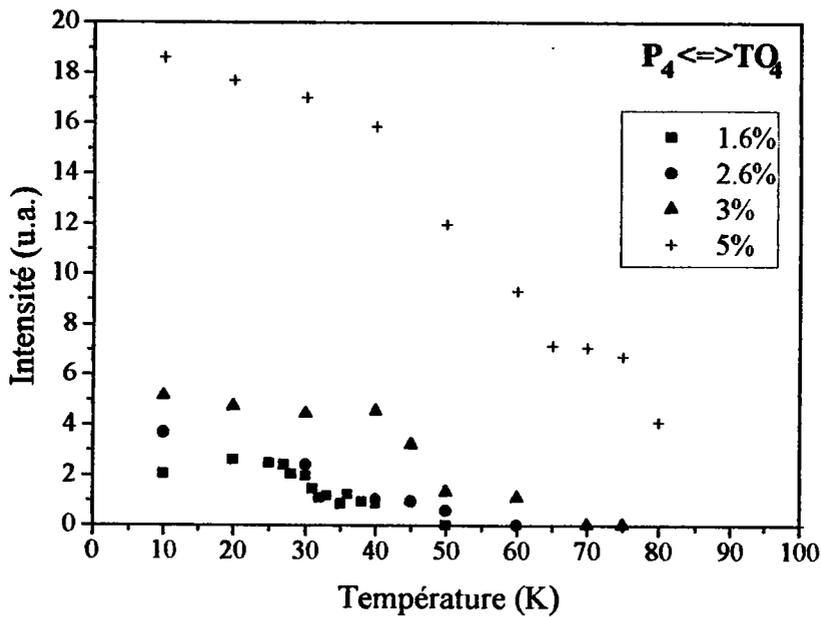


Figure II.26. : Comparaison entre le spectre Raman de KTL 5% expérimental et calculé à 80K (a), 70K (b), 50K (c) et 10K (d). Le pic P4 est indiqué par une flèche.



**Figure II.27 :** Dépendance en température du pic  $P_4$  analysée à partir du spectre brut par procédure d'ajustement. Les traits sont des guides pour les yeux.

Il faut noter que les intensités de la figure II.27 sont indiquées en unité arbitraire (u.a.) car elles ne sont pas comparables (en valeur relative) avec les intensités calculées dans les figures II.20 à II.25.

### 3.2.5. Dépendance en température et en concentration de la largeur des raies de diffusion ( $P_j$ )

#### a) Largeur de raies des structures $P_2$ et $P'_2$ correspondant au mode $TO_1$

Les ajustements effectués sur les structures  $P_2$  et  $P'_2$  permettent d'accéder aux valeurs des largeurs de raies  $\Gamma_j$ .

Les résultats obtenus sont reportés sur les figures II.28 et II.29

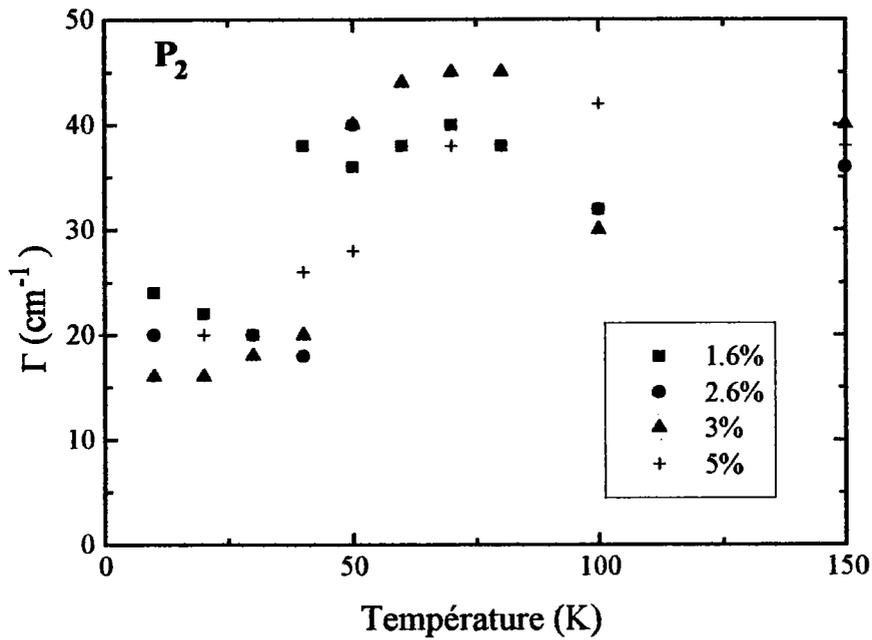


Figure II.28 : Dépendance en température des largeurs de raie de la structure  $P_2$  pour les différentes concentrations en Li. Les traits sont des guides pour les yeux.

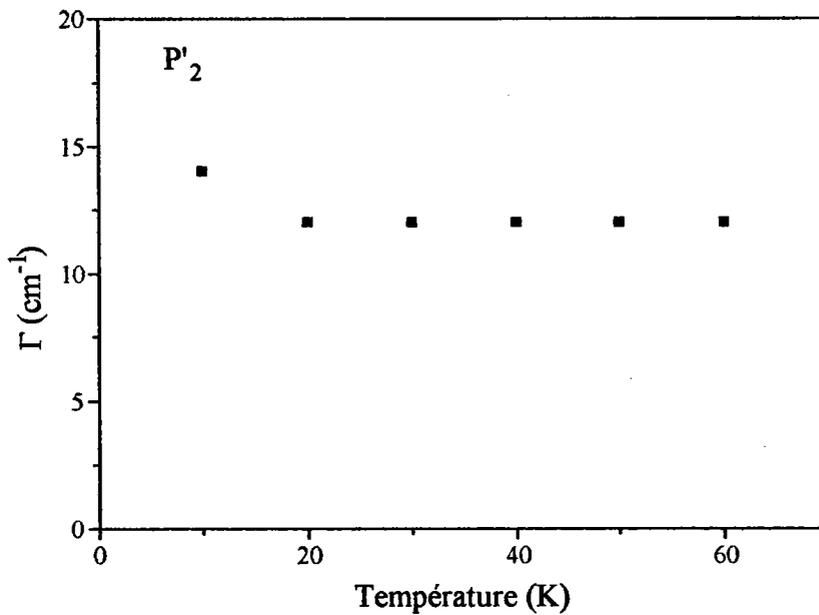
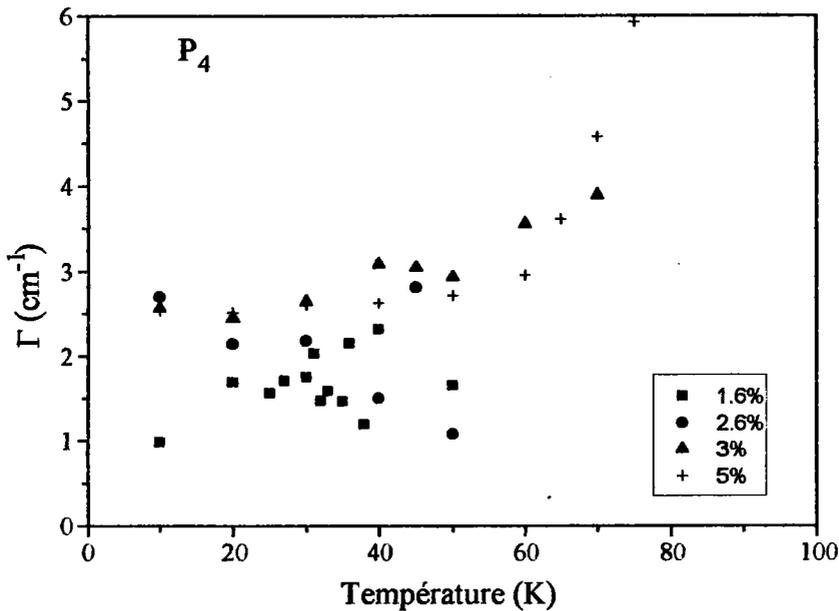


Figure II.29 : Dépendance en température de la largeur de raie de  $P'_2$  pour KTL 5%. Le trait est un guide pour les yeux.

## b) Largeur de raies de la structure $P_4$ ( $TO_4$ )



**Figure II.30 :** Dépendance en température de la largeur de raie de  $P_4$  pour différentes concentrations en Li. Les traits sont des guides pour les yeux.

Concernant les largeurs de raies des structures  $P_2$ ,  $P'_2$  et  $P_4$  représentées ci-dessus, nous constatons que les structures  $P_2$  et  $P_4$  présentent des caractéristiques très différentes :

- $P_2$  se manifeste expérimentalement de façon très large avec des valeurs variant d'environ  $20 \text{ cm}^{-1}$  à  $40 \text{ cm}^{-1}$  avec la température croissante.
- $P_4$  est une structure extrêmement fine ( $\Delta\omega_{HM} \approx 2 \text{ cm}^{-1}$ )

La raie  $P'_2$  garde une largeur de l'ordre de  $12 \text{ cm}^{-1}$  dans la gamme de températures où elle est activée.

Les raies  $P_3$  et  $P_5$  que nous n'avons pas représentées ici et dont les profils sont comme pour  $P_2$  de forme asymétrique présentent des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  et  $10 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Nous allons dans la suite de cette section tenter d'expliquer ces différences sur la base du modèle d'activation de mode par les microrégions dipolaires.

### 3.2.6. Discussion des résultats expérimentaux Raman

#### a) Description générale du spectre Raman

Les figures II.8, II.9, II.10, II.11 et II.12 représentant les spectres Raman de KTL 1%, 1.6%, 2.6%, 3% et 5% respectivement mettent en évidence :

- des structures  $S_i$  apparaissant à toute température
- des structures nouvelles  $P_i$  apparaissant avec la décroissance en température et dont le comportement dépend fortement de la concentration en Li.

\*  $P_1$  : cette structure apparaît à basses fréquences. Son comportement est singulier dans la mesure où elle n'apparaît que dans la phase paraélectrique et que son intensité est fortement dépendante de la concentration en Li (figures II.17 et II.20).

\*  $P_2$  et  $P'_2$  : ces structures sont très intenses et de forme asymétrique (essentiellement  $P_2$ ). Leurs caractéristiques (intensité, fréquence et largeur de raies) sont fortement fonction de T et de  $x_{Li}$  (figures II.18, II.19, II.21 et II.22).

\*  $P_3$  et  $P_5$  : ces structures sont fines et asymétriques. Leur fréquence est fixe et indépendante de  $x_{Li}$ . Leurs intensités présentent une allure du même type que celle de  $P_2$ .

\*  $P_4$  : cette structure fine et symétrique reste stable en fréquence. Elle apparaît essentiellement dans le cas où une transition de phase structurale prend place (figure II.24, II.26 et II.27).

#### b) Interprétation des raies $S_i$

Ces différentes structures  $S_i$  apparaissent aussi dans le composé  $KTaO_3$  pur (figures II.4 et II.5) et  $KTNa$  (figure II.7)

Conformément aux travaux de *Nilsen et Skinner (1967)* sur  $KTaO_3$ , de *Kugel et al (1988)* sur  $KTN$  et comme démontré par le calcul basé sur le modèle de polarisabilité non-linéaire de *Migoni et al (1976)*, ces raies correspondent à des diffusions de second-ordre (tableau I.2) et suivent le comportement en température indiqué dans le tableau II.1.

Dans le chapitre V du présent mémoire où sont donnés les calculs de dynamique cristalline des cristaux KTL, cette hypothèse est prouvée théoriquement.

#### c) Analyse du pic $P_1$

Les caractéristiques du pic  $P_1$  sont les suivantes :

\* cette structure n'apparaît que dans la phase paraélectrique et son intensité est quasiment proportionnelle à la concentration en Li

\* la fréquence est située nettement en dessous de celle du mode basses fréquences  $TO_1$ , est indépendante de  $x_{Li}$  et s'amollit sensiblement de  $40\text{cm}^{-1}$  à  $300\text{K}$  vers  $20\text{cm}^{-1}$  près de  $T_C$ .

Pour les hautes concentrations en Li ( $x_{Li}=3\%$  et  $5\%$ ), la disparition brutale de cette structure (figure II.20) indique remarquablement la transition de phase structurale vers une phase ferroélectrique :

$$x_{Li} = 5\% \quad \Leftrightarrow \quad T_c \approx 70\text{K}$$

$$x_{Li} = 3\% \quad \Leftrightarrow \quad T_c \approx 50\text{K}$$

Pour  $x_{Li} = 1.6\%$ , le comportement en intensité subit une décroissance continue jusque vers  $20\text{K}$ . Le cas de  $x_{Li} = 2.6\%$  est plus flou dans la mesure où la singularité correspondant à  $T_C$  est très peu marquée.

Dans la mesure où cette structure  $P_1$  semble avoir un comportement similaire à celui du "paramètre d'ordre" de la phase paraélectrique, il correspond à une bonne signature de cette phase et montre que :

- cette phase disparaît pour  $x_{Li} = 5\%$  à  $70\text{K}$
- cette phase est présente jusqu'aux basses températures pour  $x_{Li} = 1.6\%$ , ce qui confirme le caractère "verre dipolaire" de cette concentration.

Le processus d'activation de cette raie ne nous paraît pas clairement défini et nous avancerons deux hypothèses :

\* activation par un processus du second-ordre impliquant les modes  $TO_2$  et  $TO_1$ ,  $TO_1$  et TA et dont l'intensité est forte à cause des faibles fréquences. Le calcul des densités d'état à deux phonons et du spectre Raman du second ordre donné dans le chapitre V fournit effectivement des structures basses fréquences.

\*\* activation par les ions Li agissant en tant que désordre de la branche TA dans la direction [100]. Cette hypothèse avait déjà été avancée par Prater et al (1981). Elle soulève néanmoins quelques questions dans la mesure où le comportement en température de la densité d'états à un phonon (voir les calculs du chapitre V) notamment celle correspondant à la branche TA[100] ne subit pas un amollissement aussi fort que celui détecté sur la figure II.17.

## d) Analyse des structures $P_2$ , $P'_2$ , $P_3$ et $P_5$

### d1. Origine physique de ces structures

Les structures  $P_2$  et  $P'_2$  sont reliées au mode ferroélectrique de la phase paraélectrique  $TO_1$ .  $P_2$  présente dans la phase paraélectrique, une fréquence supérieure d'environ  $20\text{cm}^{-1}$  à celle de  $TO_1$  dans  $KTaO_3$  pur (figure II.18) et correspond dans la phase basses températures à la composante  $A_1$  issue de  $TO_1$ .  $P'_2$ , qui n'apparaît clairement que dans la phase ferroélectrique de KTL 5%, présente une fréquence stable de  $50\text{cm}^{-1}$  et correspond à la composante E de la phase quadratique de KTL. Ces hypothèses sont confirmées par les mesures neutroniques du chapitre III. L'intensité du pic  $P'_2$  présente un comportement similaire au paramètre d'ordre de la polarisation spontanée  $P_S$  de la phase ferroélectrique (*Van der Klink (1983)*).

Les structures  $P_3$  et  $P_5$  correspondent aux modes polaires  $TO_2$  ( $198\text{ cm}^{-1}$ ) et  $TO_3$  ( $548\text{ cm}^{-1}$ ). Leurs fréquences sont pratiquement indépendantes de la température ainsi que de la concentration en Li.

### d2. Comportement en température et en concentration en Li du mode $P_2$

Parmi les structures de premier ordre,  $P_2$  est le seul mode dont la fréquence présente un comportement particulier en température (figure II.18)

\* pour  $x_{Li} = 1.6\%$  :  $P_2$  présente un amollissement continu de  $80\text{ cm}^{-1}$  à  $150\text{K}$  jusqu'à  $40\text{ cm}^{-1}$  à  $30\text{K}$ . Le mode reste quasiment stable en dessous de  $30\text{K}$ .

\* pour  $x_{Li} = 2.6\%$  et  $3\%$  :  $P_2$  s'amollit jusqu'à  $65\text{cm}^{-1}$  vers  $50\text{K}$ , puis remonte sensiblement vers  $75\text{cm}^{-1}$  aux basses températures.

\* pour  $x_{Li} = 5\%$ , on observe un creux vers  $70\text{K}$  avec une fréquence de l'ordre de  $70\text{cm}^{-1}$

Tout comme  $KTaO_3$  pur, nous avons donc dans les KTL apparition de mode ferroélectrique mou avec néanmoins :

- une fréquence supérieure à toute température
- un amollissement atténué avec l'augmentation de la concentration de Li.

Nous pensons que cette différence de comportement avec  $KTaO_3$  pur provient du fait que l'introduction d'ions Li dans la matrice de  $KTaO_3$  atténue sensiblement, à cause de l'influence du décentrage des ions Li, les propriétés non-linéaires du matériau. Cette hypothèse est étudiée en détail dans le chapitre théorique V.

### d3. Analyse de l'activation des structures $P_2$ , $P_3$ et $P_5$

Comme cela est visible sur les figures II.13, II.14 et II.15, les profils des raies  $P_2$ ,  $P_3$  et  $P_5$  présentent dans la phase paraélectrique une allure fortement asymétrique avec des largeurs  $\Gamma$  et des intensités  $I^{ph}$  de diffusion dépendant de la température et de la concentration en Li.

- $\Gamma$  augmente avec la température et avec la concentration de Li (sa valeur pour la raie  $P_2$  est anormalement élevée (de l'ordre de 20 à 40  $\text{cm}^{-1}$  comme le montre la figure II.28)
- $IP^h$  est parfaitement détectable vers 150K même pour  $x_{Li} = 1\%$  et augmente régulièrement avec la descente en température (figures II.8 à II.12).
- Pour les fortes concentrations en Li (3% et 5%) une augmentation abrupte a lieu en  $T_c$  (50K et 70K)

L'activation de ces trois modes fortement polaires est expliquée par le modèle théorique rappelé en II.1.5.2 basé sur les calculs de *Bruce et al (1980)*, *Vugmeister (1984)*, *Toulouse et al (1992)* et *DiAntonio et al (1993)* : les modes  $TO_1$ ,  $TO_2$  et  $TO_3$  sont rendus actifs par la présence de microrégions polaires induites par l'introduction d'ions Li ; les fluctuations dipolaires induites par les dipôles aléatoirement distribués dus aux Li décentrés et se relaxant, activent, selon un processus analogue à une diffusion du second ordre, les modes polaires via les interactions dipolaires indirectes véhiculées par le mode ferroélectrique mou.

Dans notre cas de figure, nous sommes en présence du cas statique car les fréquences de relaxations dipolaires sont beaucoup plus faibles que les fréquences phononiques. En effet, en accord avec *Christen et al (1991)* et *Höchli et al (1978)* (voir aussi l'ouvrage "Orientational Glasses" de *Höchli et al (1990)*), les fréquences réorientationnelles des ions Li décentrés suivent une loi d'Arrhenius de la forme :

$$v = v_0 \exp(-U/kT)$$

où  $v_0$  est de l'ordre de  $1.6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

Comme  $U$  est de l'ordre de 1000K, la fréquence  $v$  est nettement inférieure à  $1 \text{ cm}^{-1}$  ce qui justifie l'approximation statique :

$$v + \gamma \ll \frac{r_c^{-2} v_k^2}{2\Omega_0}$$

et dans ce cas  $IP^h(\omega)$  est proportionnelle à la fonction  $\varphi(\omega)$

$$\varphi(\omega) \sim \frac{\sqrt{\omega - \Omega_0}}{\left( \omega - \Omega_0 + \frac{r_c^{-2} v_k^2}{2\Omega_0} \right) \left( \omega - \Omega_0 + \frac{R_c^{-2} v_k^2}{2\Omega_0} \right)} \quad \text{pour } \omega > \Omega_0$$

où  $\Omega_0$  est la fréquence du mode activé.

Nous allons tester et analyser critiqueusement les hypothèses précédemment énoncées en exécutant, à l'aide de la relation précédente de  $\varphi(\omega)$ , les profils des raies  $P_2$  et  $P_3$  dans les cas suivants :

\* la raie P<sub>2</sub> dans le cas des basses concentrations en Li ( $x_{Li} < 2.5\%$ ). Nous prenons conformément aux travaux de *DiAntonio et al (1993)* et en accord avec les travaux de *Azzini*

*et al (1991)*, un rapport de  $R_c/r_c$  tel que celui représenté sur la figure II.31. (courbe (a)) et  $\frac{v_k}{r_c}$

est de l'ordre de  $35 \text{ cm}^{-1}$  (*DiAntonio et al (1993)*)

\*\* la raie P<sub>3</sub> pour les basses concentrations de Li avec les mêmes hypothèses que précédemment

\*\*\* la raie P<sub>2</sub> pour les hautes concentrations de Li ( $x > 2.6\%$ ) et en prenant un rapport  $\frac{v_k}{r_c}$  de

l'ordre de  $50 \text{ cm}^{-1}$  (*DiAntonio et al (1993)*)

Dans ce cas, nous supposons que  $\left(\frac{R_c}{r_c}\right)^2$  suit une loi de Curie-Weiss de la forme :

$$\left(\frac{R_c}{r_c}\right)^2 = \alpha \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)^{-1}$$

A titre d'exemple, nous prenons à 70K,  $R_c/r_c \approx 5$  et pour 150K,  $R_c/r_c \approx 1.05$ , ce qui nous donne le comportement de la figure II.31 (courbe (b)) avec  $\alpha = 0.6178$  et  $T_c \approx 68\text{K}$ .

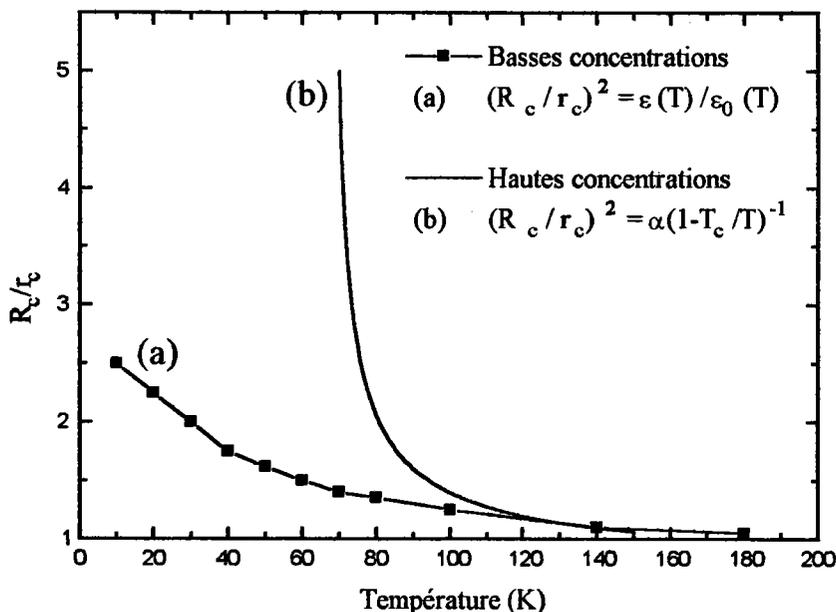


Figure II.31 : Variation de  $R_c/r_c$  avec la température dans le cas des basses concentrations (a) et des hautes concentrations (b).

**d4. Profil de la raie P<sub>2</sub> pour les basses concentrations en Li :**

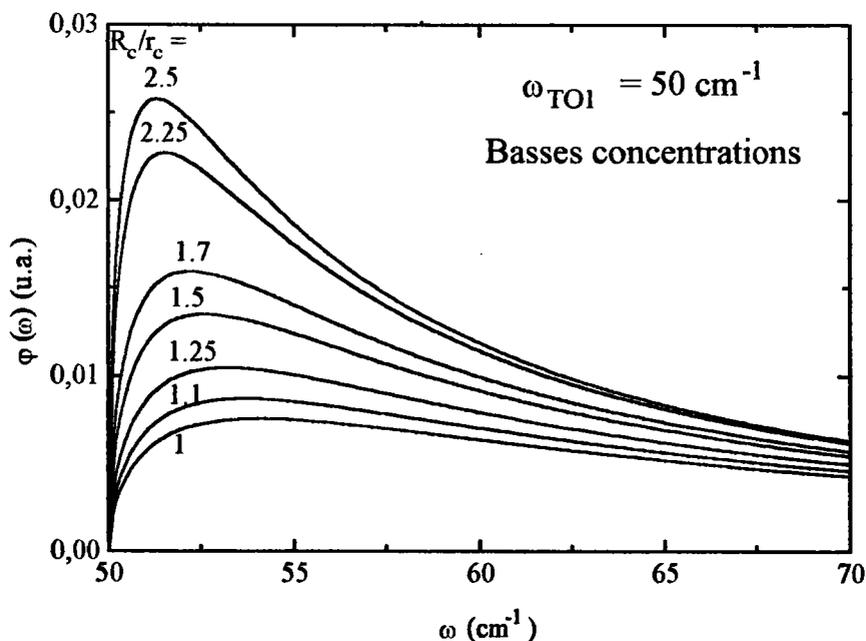
La figure II.32 représente les profils de la raie P<sub>2</sub> calculés pour  $\Omega_0 = 50 \text{ cm}^{-1}$  avec les différentes valeurs de  $R_c/r_c$  de 1 (>200K), 1.1 (140K), 1.25 (100K), 1.5 (60K), 1.7 (40K), 2.25 (20K) et 2.5 (10K).

Les profils calculés correspondent remarquablement aux profils mesurés et expliquent en outre pourquoi la largeur à mi-hauteur subit une augmentation importante lorsque  $R_c/r_c$  diminue (c'est-à-dire lorsque T augmente).

Les largeurs à mi-hauteur correspondant à ces profils de raie calculés pour la raie P<sub>2</sub> sont représentées sur figure II.33.

**d5. Profil de la raie P<sub>3</sub> pour les basses concentrations en Li :**

La figure II.34 montre le profil de la raie P<sub>3</sub> calculée avec  $\Omega_0 = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_c/r_c \approx 2.5$  (10K) et  $v_k/r_c \approx 35 \text{ cm}^{-1}$ . Le profil est fortement asymétrique et présente une largeur à mi-hauteur  $\Delta\omega_{HM}$  de l'ordre de  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  parfaitement conforme à l'expérience (figure II.13 à II.15)



**Figure II.32 :** Calcul de  $\varphi(\omega)$  pour différentes valeurs de  $R_c/r_c$  dans le cas de la raie P<sub>2</sub> et des basses concentrations en Li.

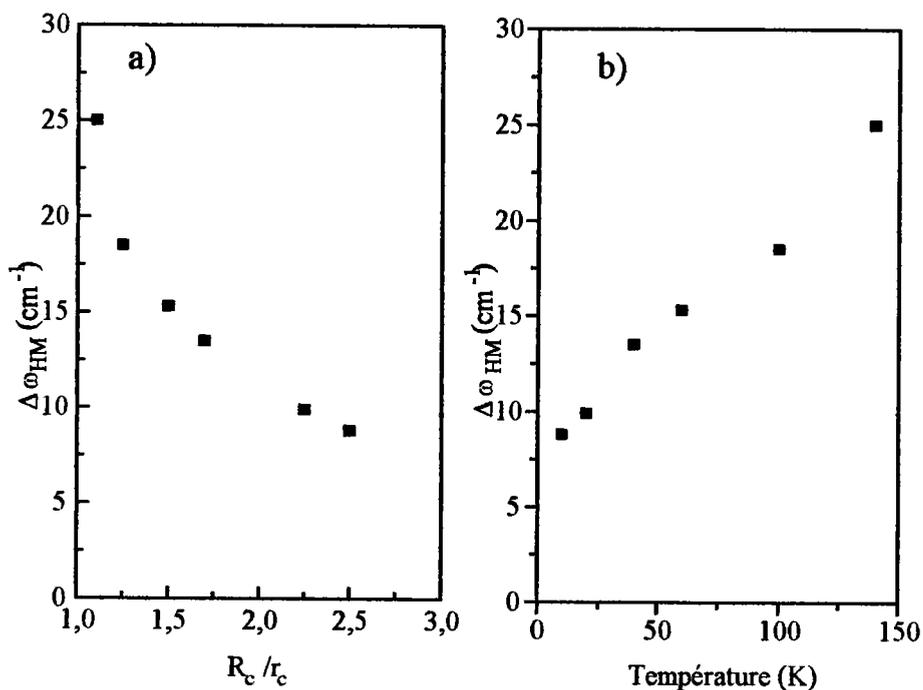


Figure II.33 : Variation de la largeur à mi-hauteur de  $\varphi(\omega)$  calculée dans le cas de la raie  $P_2$  et des basses concentrations en Li avec le rapport  $R_c/r_c$  (a) et avec la température (b).

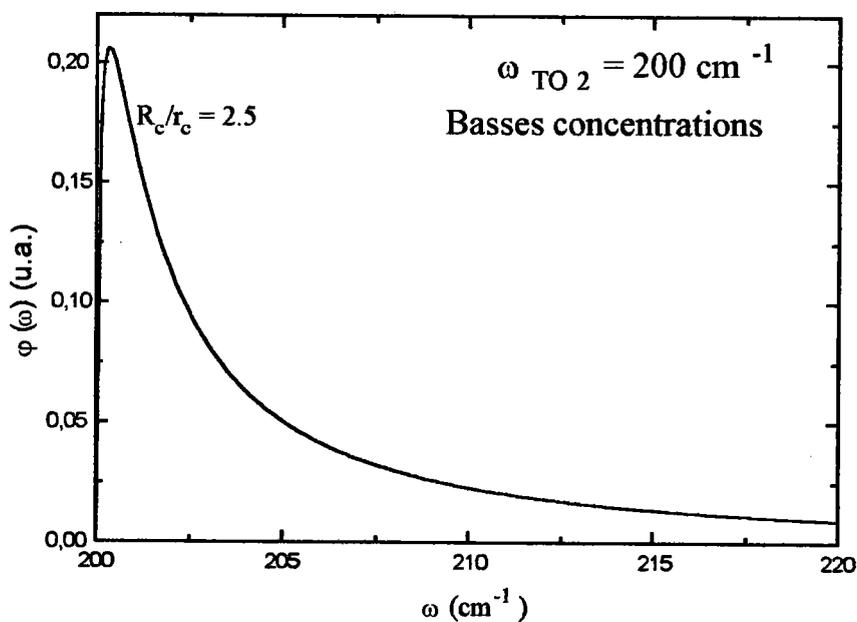


Figure II.34 : Calcul de  $\varphi(\omega)$  pour différentes valeurs de  $R_c/r_c$  dans le cas de la raie  $P_3$  et des basses concentrations en Li.

#### d6. Profil de la raie P<sub>2</sub> pour les hautes concentrations en Li

La figure II.35 représente la fonction  $\varphi(\omega)$  pour les cas suivants :  $R_c/r_c = 1.06$  (150K), 1.39 (100K), 1.59 (90K), 2.05 (80K), 2.62 (75K) et 5 (70K).

Les profils sont de nouveau conformes aux profils expérimentaux. Par ailleurs, les largeurs à mi-hauteur subissent une augmentation importante avec la concentration en Li ainsi qu'avec la décroissance de  $R_c/r_c$  comme le montre la figure II.36.

#### d7 Largeurs de raies et limite de validité de l'approximation statique

Nous avons considéré dans les calculs présentés précédemment que l'approximation

$$v + \gamma \ll \frac{r_c^{-2} v_k^2}{2\Omega_0}$$

était applicable étant donné que  $v$  est nettement plus faible que la fréquence du mode calculé  $\Omega_0$ . Cette hypothèse est parfaitement justifiée pour le mode  $TO_2$  ( $P_3$ ) dans la mesure où le coefficient d'amortissement  $\gamma$  de ce mode est, d'après *DiAntonio et al (1993)*, nettement inférieur au  $cm^{-1}$ . Nos calculs de largeur de raies sont donc conformes à l'expérience ( $\Delta\omega_{HM} \approx 2.5 cm^{-1}$ ).

Dans le cas du mode  $TO_1$  (structure  $P_2$ ), l'amortissement intrinsèque  $\gamma$  du phonon est beaucoup plus important (assertion confirmée par les mesures neutroniques du chapitre III de ce mémoire) ; dans ce cas,  $\gamma$  est du même ordre de grandeur que  $\frac{r_c^{-2} v_k^2}{2\Omega_0}$  et nous sommes clairement en limite d'application de l'approximation statique. Cela explique l'apparente contradiction entre les largeurs à mi-hauteur expérimentales ( $20cm^{-1} < \Delta\omega_{HM} < 40cm^{-1}$ ) et théoriques ( $10cm^{-1} < \Delta\omega_{HM} < 25cm^{-1}$ ).

Comme constaté expérimentalement, les raies restent asymétriques mais subissent, à cause des valeurs intrinsèques de  $\gamma$ , un élargissement additionnel provenant de l'influence de la contribution dynamique homogène  $g(\omega, \omega')$  (section 1.5.5.) contenant  $\gamma$ .

Les mêmes arguments sont valables pour le pic  $P_4$  à  $550 cm^{-1}$  dont la largeur expérimentale est de l'ordre de  $10cm^{-1}$

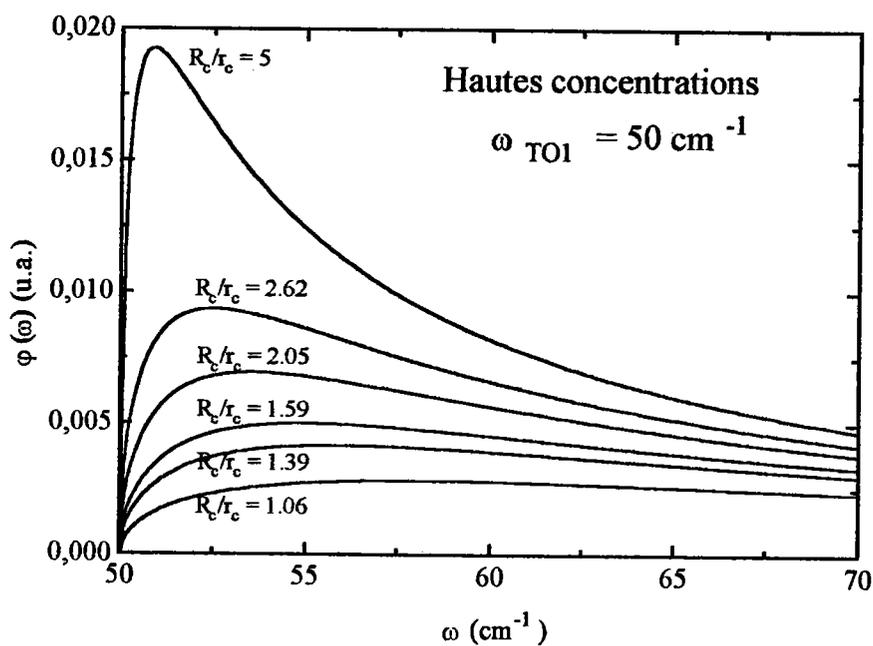


Figure II.35 : Calcul de  $\varphi(\omega)$  pour différentes valeurs de  $R_c/r_c$  dans le cas de la raie  $P_2$  et des hautes concentrations en Li.

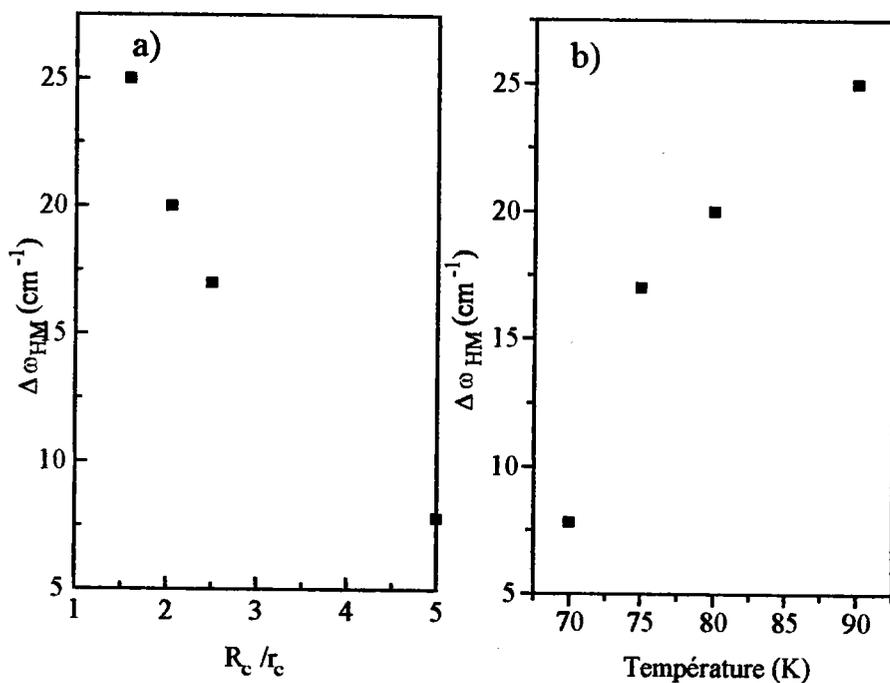


Figure II.36 : Variation de la largeur à mi-hauteur de  $\varphi(\omega)$  calculée dans le cas de la raie  $P_2$  et des hautes concentrations en Li avec le rapport  $R_c/r_c$  (a) et avec la température (b).

### dg. Intensité intégrée des structures P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> et P<sub>5</sub>

Comme le montre la figure II.37, les aires intégrées des structures P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> et P<sub>5</sub> suivent dans la phase paraélectrique un comportement analogue aux aires intégrées des profils de raies expérimentaux montrés dans les figures II.21, II.23 et II.25. Conformément au modèle, ces aires intégrées sont proportionnelles à  $\langle (P\mu)^2 \rangle$  et correspondent donc à l'évolution en température de la valeur quadratique moyenne de la fluctuation de polarisation du paramètre d'ordre. Ces valeurs correspondent en fait à une mesure de ce paramètre d'ordre.

La figure II.38 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie Raman (figure II.21) et ceux de la figure II.37 obtenus par la théorie.

L'évolution aux basses températures de ces aires intégrées révèle une différence essentielle entre :

- les échantillons à basse concentration :  $x_{Li} = 1.6\%$ .

Les aires intégrées présentent une montée graduelle conformément au modèle mettant en évidence l'augmentation continue de la longueur de corrélation  $R_C$  et typique de l'installation d'une structure de type verre dipolaire.

- les échantillons à haute concentration de Li :  $x_{Li} = 3\%$  et  $5\%$

Les aires intégrées montrent une diminution brutale conformément au modèle à 50K et 70K respectivement relevant la transition de phase vers l'ordre quadratique ferroélectrique.

La forte différence relative entre les aires intégrées des structures P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> et P<sub>5</sub> provient de l'influence de la force d'oscillateur des phonons respectifs (TO<sub>1</sub>, TO<sub>2</sub> et TO<sub>3</sub>) activés ; celle-ci est contenue dans la contribution homogène  $g(\omega, \omega')$  qui multiplie, conformément aux relations explicitées en 1.5.5., la fonction  $\varphi(\omega)$ .

### **e) Analyse de la structure P<sub>4</sub> (TO<sub>4</sub>)**

Comme cela est montré sur les figures II.16c et II.24, la structure n'apparaît qu'aux basses températures avec une intensité de diffusion très faible et garde une fréquence fixe de  $275 \text{ cm}^{-1}$

Ce mode correspond au mode TO<sub>4</sub> qui est connu comme étant un mode non polaire (souvent appelé mode silencieux). Le profil mesuré pour ce mode est parfaitement symétrique et son amortissement est faible (figure II.26 et II.30). L'activation de ce mode aux basses fréquences révèle l'installation de l'ordre ferroélectrique à longue portée. La faible intensité de diffusion de ce mode observée avant  $T_C$  dans les fortes concentrations de Li, et aux très basses températures pour  $x_{Li} = 1.6\%$ , peut être expliquée par une faible activation par les défauts et les distorsions dues aux décentrages des ions Li.

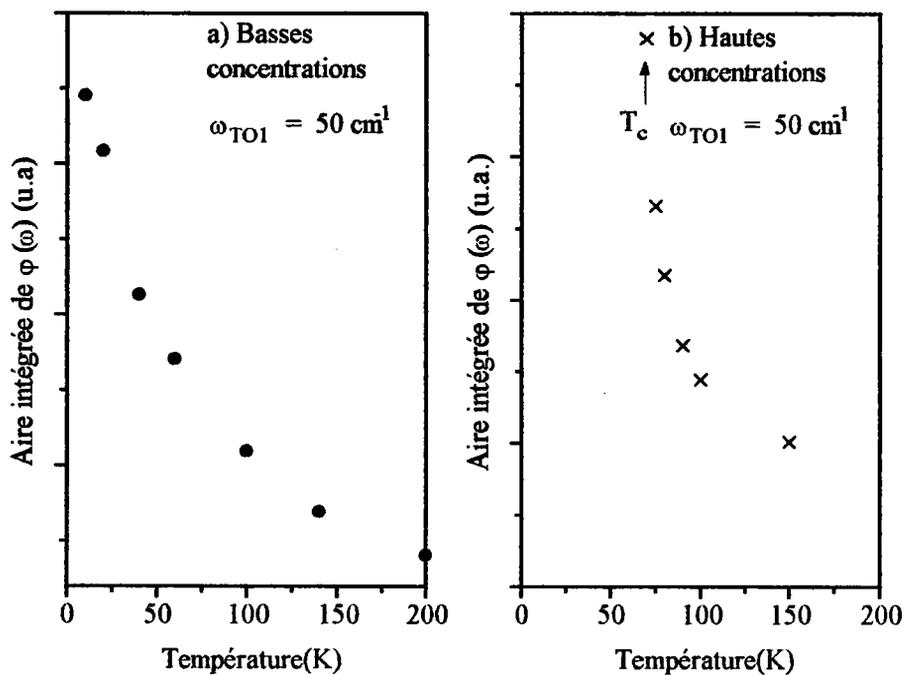


Figure II.37 : Variation de l'aire intégrée de  $\varphi(\omega)$  en fonction de la température dans le cas des basses concentrations (a) et des hautes concentrations (b).

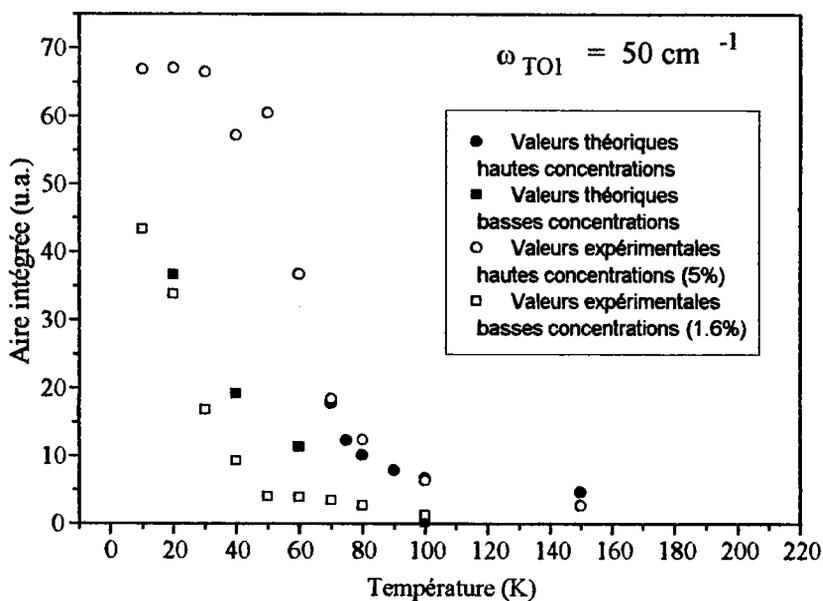


Figure II.38 : Comparaison entre l'aire intégrée de  $\varphi(\omega)$  (symboles pleins) avec l'intensité intégrée obtenue à partir des spectres Raman de KTL 1.6% et KTL 5% (symboles creux).

## II.3.3 Comparaison avec KTN

### 3.3.1. Similitude entre les spectres Raman de KTL et de KTN

Comme nous l'avons déjà mentionné au début de la présente discussion, les spectres Raman des deux familles de composés font apparaître les mêmes structures  $S_j$  du second ordre (figures II.2 à II.7). Ce spectre Raman du second ordre particulièrement intense est une caractéristique unique des composés à base de  $\text{KTaO}_3$  et trouve, conformément à *Migoni et al (1976)* et comme nous allons le calculer au chapitre V, son origine dans les propriétés de polarisations non-linéaires des chaînes O-Ta.

### 3.3.2. Différences essentielles entre KTL et KTN

L'observation attentive des spectres Raman de KTN rappelés au début du chapitre (figures II.3 à II.6) ainsi que les résultats connus dans la littérature (*DiAntonio (1993)*, *Kugel et al (1988)*, *Bouziane (1994)*) illustrent des différences essentielles :

- L'activation des structures asymétriques du premier ordre se fait à des températures plus faibles que dans KTL (plus proches des températures de transition) et l'accroissement des intensités intégrées se fait plus rapidement. Cela est dû au fait que les fréquences relaxationnelles des ions Nb sont beaucoup élevées que dans KTL comme cela a été montré par des mesures diélectriques et des études de diffusion centrale (*Bouziane (1994)*, *Kugel et al (1988)*, *Maglione et al (1986, 1987)*).

- L'existence des fréquences relaxationnelles des ions Nb hautes fréquences entraîne, contrairement à KTL, l'apparition d'une diffusion centrale importante et systématiquement vue dans tous les  $\text{KTaO}_3$  dopés au Nb (*Lyons et al (1986)*, *Sommer et al (1989)*, *Maglione et al (1989)*)

- L'introduction d'ions Nb produit, contrairement à celle d'ions Li, un amollissement accru du mode ferroélectrique mou (*Kugel et al (1988)*) qui signifie que les ions Nb accentuent le caractère non-linéaire des polarisabilités des chaînes O-B.

## CHAPITRE III

### ETUDE DE $\text{KTaO}_3:\text{Li}$ PAR DIFFUSION INELASTIQUE DE NEUTRONS

Nous avons effectué les mesures de diffusion neutronique au Centre d'Energie Atomique (C.E.A.) de Saclay (Paris) en collaboration avec Bernard Hennion que nous remercions pour son aide précieuse.

Après quelques rappels théoriques sur la diffusion inélastique de neutrons thermiques, nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats expérimentaux obtenus et les analysons avec les objectifs suivants :

- \* connaître la dispersion des modes  $\omega_{\text{TO}}$  et les modifications de cette dispersion avec la température et la concentration en Li.
- \* voir l'apparition d'une transition de phase éventuelle.
- \* obtenir des résultats pouvant être utilisés dans l'étude des aspects dynamiques et dans le calcul des courbes de dispersion.
- \* étudier le couplage TO-TA dans KTL, en comparaison avec les résultats préalablement obtenus dans KTN.

## III.1 Eléments théoriques sur la diffusion inélastique de neutrons thermiques

### III.1.1. Intérêt des neutrons.

Les neutrons thermiques, c'est-à-dire ceux en équilibre avec un milieu à température voisine de la température ambiante, constituent une "sonde" particulièrement adaptée à l'étude des propriétés dynamiques des cristaux.

D'une part, leur énergie étant de l'ordre du THz comme celle des modes de vibration du réseau, leur rayonnement permet un transfert d'énergie important sur un grand domaine. D'autre part, leur longueur d'onde, de 1 à 5 Å, est comparable aux distances interatomiques (*Dolling (1974)*). Les neutrons thermiques permettent donc une mesure dans toute la zone de Brillouin et non seulement aux petits vecteurs d'onde comme c'est le cas pour les techniques optiques du premier ordre (Raman ou Infra Rouge).

Néanmoins, les données de diffusion neutronique sont plus difficilement exploitables aux faibles vecteurs d'ondes à cause de la diffusion incohérente ou encore des traînées de diffusion élastique.

### III.1.2. Lois de la diffusion des neutrons thermiques

(*Bacon (1975), Marshall W et Lowesey S.W. (1971), Egelstaff P.A. (1965), Squires G.L. (1978)*)

Dans ce chapitre, nous rappelons l'expression de la section efficace différentielle de diffusion inélastique c'est-à-dire de la probabilité pour qu'un neutron quitte une cible avec une énergie finale comprise entre  $E_1$  et  $E_1 + dE$ , dans un angle solide  $d\Omega$ , suivant la direction  $\vec{k}_1$  et pour un flux incident unité.

#### 1.2.1. Potentiel d'interaction entre un neutron et les noyaux

L'interaction entre un noyau et un neutron est faible (approximation de Born) : la théorie des perturbations peut donc s'appliquer.

Le potentiel d'interaction entre le neutron et le  $i^{\text{ème}}$  noyau est représenté par un pseudo-potentiel de Fermi qui est une fonction de Dirac (*Fermi (1936)*) :

$$V_i(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

où  $\vec{r}$  et  $m$  représentent la position et la masse du neutron ;  $\vec{r}_i$  et  $b_i$  représentent la position et la longueur de diffusion du noyau  $i$ .

La diffusion par un cristal s'obtient en sommant sur toutes les diffusions par les noyaux pris individuellement. Le potentiel d'interaction neutron-cristal s'écrit :

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{nN} b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

- où
- $N$  est le nombre de cellules élémentaires
  - $n$  est le nombre d'atomes par cellule.
  - $m$  est la masse du neutron

### 1.2.2. Section efficace différentielle de diffusion inélastique

La probabilité de transition du système (neutron + cristal) entre son état initial  $|0\rangle$  et son état final  $|1\rangle$  s'écrit :

$$W_{|0\rangle \rightarrow |1\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{|0\rangle, |1\rangle} g_0 \langle \psi_1, \alpha_1 | V(\vec{r}) | \psi_0, \alpha_0 \rangle \delta \left( \frac{\hbar k_1^2}{2m} + E(\alpha_1) - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} - E(\alpha_0) \right)$$

où :

- $|\psi_0, \alpha_0\rangle$  et  $|\psi_1, \alpha_1\rangle$  représentent les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final du système (neutron+cristal).

- $E_0 + E(\alpha_0) = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + E(\alpha_0)$  : énergie du système avant la diffusion

- $E_1 + E(\alpha_1) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} + E(\alpha_1)$  : énergie du système après la diffusion

- le facteur  $g_0$  représente la probabilité pour que le cristal se trouve dans l'état initial  $\alpha_0$ .

- $E(\alpha_1) - E(\alpha_0) = \pm \hbar\omega$  selon que la transition entraîne l'émission ou l'absorption d'un quantum

$$\bullet \langle \psi_1 | V(\vec{r}) | \psi_0 \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{nN} b_i \int \exp(-j\vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \exp(j\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

soit :

$$\langle \psi_1 | V(\vec{r}) | \psi_0 \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^{nN} b_i \exp(j\vec{Q} \cdot \vec{r}_i)$$

avec  $\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$  appelé vecteur de transfert

La section efficace différentielle de diffusion est obtenue en multipliant  $W_{|0\rangle \rightarrow |1\rangle}$  par  $\rho_{k_1}(E_1)$ , densité d'états finals, et par un facteur  $m/(\hbar k_0 v d\Omega dE_1)$  pour tenir compte d'un flux incident unité.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} = W_{|0\rangle \rightarrow |1\rangle} \rho_{k_1}(E_1) \frac{m}{\hbar k_0 v d\Omega dE_1}$$

où :

$$\bullet \rho_{k_1}(E_1) = \frac{v k_1^2 dk_1 d\Omega}{(2\pi)^3}$$

• v est le volume d'une cellule élémentaire donc  $(2\pi)^3/v$  est le volume de la première zone de Brillouin

Or :  $E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}$  donc  $dE_1 = \frac{\hbar^2 k_1 dk_1}{m}$

$$\rho_{k_1}(E_1) = \frac{m v k_1 d\Omega dE_1}{8\pi^3 \hbar^2}$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} = \frac{k_1}{k_0} \sum_{|0\rangle|1\rangle} g_0 \left| \sum_{i=1}^{nN} b_i \langle \alpha_1 | \exp jQr_i | \alpha_0 \rangle \right|^2$$

### 1.2.3. Diffusion cohérente et diffusion incohérente

La diffusion incohérente provient du désordre isotopique et de la possibilité de plusieurs orientations relatives du spin du neutron et du spin du noyau.

Les longueurs de diffusion  $b_i$  se décomposent en  $b_x^{coh}$  et  $b_x^{incoh}$

$$b_x^{coh} = \langle b_x \rangle = \text{longueur de diffusion moyenne}$$

$$b_x^{incoh} = \sqrt{\langle b_x^2 \rangle - \langle b_x \rangle^2}$$

d'où :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} = \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \Big|_{coh} + \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \Big|_{incoh}$$

La diffusion cohérente exprime les effets d'interférences entre les ondes diffusées par les différents ions.

La diffusion incohérente est due à la variation de la longueur de diffusion d'un site à l'autre.

Les deux parties contiennent la loi de conservation des énergies mais seule la diffusion cohérente contient la loi de conservation des moments et permettra de déterminer les relations  $\omega(\vec{q})$ . Par conséquent, seul le calcul de la section efficace cohérente sera détaillé dans la suite de ce mémoire.

#### 1.2.4. Section efficace de diffusion inélastique cohérente

La section efficace peut s'écrire sous la forme d'un processus à plusieurs phonons (*Marshall et Lovesey (1971)*).

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} = \sum_{\ell=-\infty}^{+\infty} \frac{d^2\sigma_{\ell}}{d\Omega dE_1}$$

Dans le cas particulier où  $\ell=0$ , la diffusion est élastique. Si  $\ell=\pm 1$ , la diffusion correspond à un processus à un phonon.

#### ★ Diffusion élastique cohérente

Dans ce cas,  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1|$ ,  $E_0 = E_1$  et  $\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{el.coh} = \left| \sum_{i=1}^{nN} \langle b_x \rangle \exp(j\vec{Q} \cdot \vec{r}_i^0) \sum_{|0\rangle} g_0 \langle \alpha_0 | \exp(j\vec{Q} \cdot \vec{u}_i) | \alpha_0 \rangle \right|^2$

Cette dernière expression est obtenue en remplaçant  $\vec{r}_i$  par  $\vec{r}_i^0 + \vec{u}_i$ ,  $\vec{r}_i^0$  représentant la position d'équilibre de l'atome  $i$  et  $\vec{u}_i$  son déplacement par rapport à  $\vec{r}_i^0$

$$\left| \sum_{|0\rangle} g_0 \langle \alpha_0 | \exp j\bar{Q} \cdot \bar{u}_i | \alpha_0 \rangle \right|^2 = \exp(-2w_x)$$

$\exp(-2w_x)$  représente la somme sur tous les états initiaux  $|0\rangle$  et est appelé facteur de Debye Waller ou facteur de température.

La décomposition de la somme sur  $i$  en une somme sur l'indice de la cellule et une somme sur  $x$ , indice du type d'atome, permet d'écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} |_{el.coh} = \left| \sum_{i=1}^N \exp j\bar{Q} \cdot \bar{r}_i^0 \right|^2 \left| \sum_{x=1}^n \langle b_x \rangle \exp j\bar{Q} \cdot \bar{r}_x^0 \exp(-w_x) \right|^2$$

$$\left| \sum_{i=1}^N \exp j\bar{Q} \cdot \bar{r}_i^0 \right|^2 = \frac{(2\pi)^3}{v} N \sum_{\bar{\tau}} \delta(\bar{Q} - \bar{\tau})$$

où  $\bar{\tau}$  est un vecteur du réseau réciproque.

Cette relation met en évidence l'existence de diffusion élastique cohérente uniquement dans la condition de Bragg, c'est-à-dire quand  $\bar{Q} = \bar{\tau} = \bar{k}_0 - \bar{k}_1$  avec  $|\bar{k}_0| = |\bar{k}_1|$

$$\left| \sum_{x=1}^n \langle b_x \rangle \exp j\bar{Q} \cdot \bar{r}_x^0 \exp(-w_x) \right|^2 = |F(\bar{\tau})|^2$$

Le facteur de structure élastique  $F(\bar{\tau})$  doit être favorable pour qu'il y ait diffusion élastique.

L'expression de la diffusion élastique cohérente finalement obtenue est :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} |_{el.coh} = \frac{(2\pi)^3}{v} N \sum_{\bar{\tau}} \delta(\bar{Q} - \bar{\tau}) |F(\bar{\tau})|^2$$

### \*\*Diffusion inélastique cohérente par un phonon

La section efficace différentielle de diffusion par création ( $l = +1$ ) ou annihilation ( $l = -1$ ) d'un phonon s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} |_{inel.coh} = \frac{(2\pi)^3}{v} N \frac{\hbar k_1}{2 k_0} \sum_{j, \bar{q}} (\bar{n}_j(\bar{q}) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}) |G_j(\bar{Q})|^2 \Delta_1 \Delta_2$$

Analysons les différents termes apparaissant dans cette expression :

$\bar{n}_j(\bar{q})$  est le facteur de population du phonon de fréquence  $\omega_j(\bar{q})$  à la température  $T$

$$n_j(\vec{q}) = \frac{1}{\exp \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{k_B T} - 1}$$

$$\Delta_1 = \delta \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 - k_0^2) \pm \hbar \omega_j(\vec{q}) \right]$$

Cette fonction  $\delta(E)$  impose une première règle de sélection impliquant la conservation de l'énergie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 - k_0^2) = \pm \hbar \omega_j(\vec{q})$$

$$\Delta_2 = \delta [\vec{k}_1 - \vec{k}_0 \pm \vec{q} - \vec{\tau}]$$

Cette fonction  $\delta(\vec{k})$  impose une seconde règle de sélection impliquant la conservation du moment :

$$\hbar(\vec{k}_1 - \vec{k}_0) = \hbar(\pm \vec{q} + \vec{\tau}) = \hbar \vec{Q}$$

$G_j(\vec{Q})$  représente le facteur de structure dynamique de la section efficace inélastique cohérente.

$$G_j(\vec{Q}) = \sum \frac{(\vec{Q} \cdot \vec{e}_j(\vec{q}_x))}{\sqrt{m_x} \sqrt{\omega_j(\vec{q})}} \langle b_x \rangle \exp(-w_x) \exp(jQr_x)$$

$\vec{e}_j(\vec{q}_x)$  est le vecteur de polarisation de mode  $j$  du  $x^{\text{ème}}$  atome, de vecteur d'onde  $\vec{q}$  et d'énergie  $\omega_j(\vec{q})$ .

Si les conditions de conservation du moment et de l'énergie sont remplies, l'intensité de neutron diffusée dépend de ce facteur de structure.

Pour obtenir un facteur de structure important, il faut, compte tenu du produit scalaire  $\vec{Q} \cdot \vec{e}_j(\vec{q}_x)$ , que l'angle entre  $\vec{Q}$  et  $\vec{e}_j(\vec{q}_x)$  soit faible. Pour les modes longitudinaux,  $\vec{e}_j(\vec{q}_x)$  est parallèle à  $\vec{q}$  donc l'intensité des neutrons diffusés est maximale quand  $\vec{Q}$  est parallèle à  $\vec{q}$ . Pour les modes transverses, l'intensité est maximale quand  $\vec{Q}$  est perpendiculaire à  $\vec{q}$  (puisque  $\vec{e}_j(\vec{q}_x)$  est perpendiculaire à  $\vec{q}$ ).

Le facteur  $1/\sqrt{\omega_j(\vec{q})}$  montre que les modes d'énergie élevée seront les moins intenses.

Le dernier facteur  $\exp(jQr_x)$  dépend de la structure même du cristal.

### III.1.3. Le spectromètre à trois axes

#### 1.3.1. Principe et description de l'appareil

La fonction du spectromètre à trois axes est de déterminer les relations de dispersion des phonons

$$\omega = f(\vec{q})$$

D'après les règles de conservation de l'énergie et des moments, il suffit de connaître  $\vec{k}_0$  et  $\vec{k}_1$ , vecteurs d'onde du neutron incident et diffusé respectivement.

Le schéma représenté sur la figure III.1 montre le principe d'un spectromètre à trois axes.

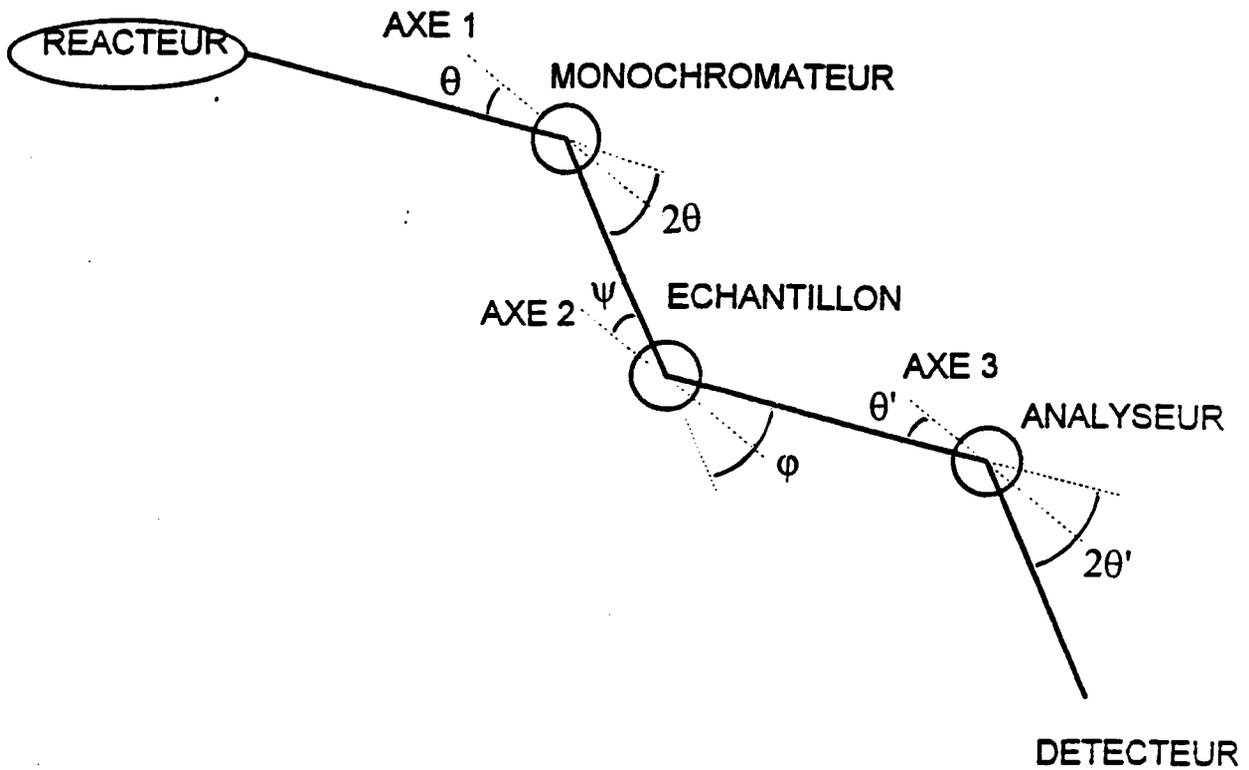


Figure III.1 : Schéma de principe d'un spectromètre à 3 axes

Les neutrons sortant du réacteur proviennent d'une source donnant une distribution maxwellienne du vecteur d'onde.

Un monochromateur (premier axe) orienté est placé sur le faisceau de neutrons. Il permet de sélectionner un vecteur d'onde incident  $\vec{k}_0$  par application de la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

- où :
- n est un nombre entier définissant l'ordre de la réflexion
  - $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de neutrons
  - d est la distance entre les plans de réflexion du monochromateur
  - $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et un plan réticulaire

L'échantillon constitue le deuxième axe. L'orientation du faisceau incident par rapport à l'échantillon est repérée par un angle  $\psi$ . L'angle  $\phi$  indique l'angle entre le vecteur d'onde diffusé  $\vec{k}_1$  et le vecteur d'onde incident  $\vec{k}_0$

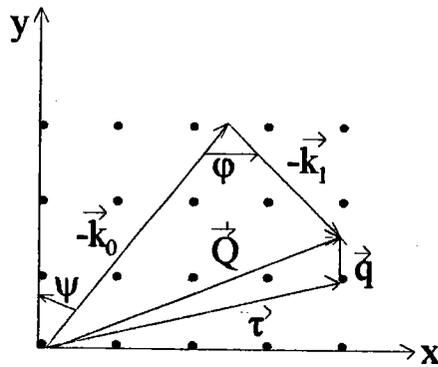
Le faisceau est ensuite amené sur un analyseur qui constitue le 3<sup>ème</sup> axe. L'angle  $\theta'$  est l'angle entre le vecteur d'onde diffusé  $\vec{k}_1$  et un plan de réflexion de l'analyseur. En faisant varier  $\theta'$ , toute une gamme de vecteurs d'onde diffusés peut être analysée grâce à un détecteur placé sur la direction  $2\theta'$  dans laquelle sont réfléchis les neutrons diffusés (toujours par application de la loi de Bragg).

Le plan de l'appareil définit le plan de diffusion. En considérant par exemple que le plan du spectromètre est défini par les axes x et y d'un repère  $O_{x,y,z}$  il est possible d'établir, en appliquant les relations de conservation du moment et de l'énergie aux composantes des vecteurs  $\vec{k}_1(k_{1x}, k_{1y}, 0)$  et  $\vec{k}_0(k_{0x}, k_{0y}, 0)$ , les équations suivantes :

$$\begin{aligned} k_{0x} - k_{1x} &= Q_x = \tau_x + q_x \\ k_{0y} - k_{1y} &= Q_y = \tau_y + q_y \\ \frac{\hbar^2}{2m} (k_{0x}^2 + k_{0y}^2 - k_{1x}^2 - k_{1y}^2) &= \pm \hbar\omega(\vec{q}) \end{aligned} \quad (1)$$

où  $\vec{\tau}$  est un vecteur du réseau réciproque

Le schéma de diffusion ainsi obtenu est représenté sur la figure III.2 .



• noeud du  
réseau réciproque

Figure III.2 : Schéma de diffusion dans le cas d'une diffusion inélastique

Les composantes du vecteur de transfert  $\vec{Q}$  s'expriment par :

$$Q_x = -k_0 \sin \psi - k_1 \sin(\phi - \psi) \quad (2)$$

$$Q_y = k_0 \cos \psi - k_1 \cos(\phi - \psi) \quad (3)$$

En fixant une des 4 variables  $\phi$ ,  $\psi$ ,  $|\vec{k}_0|$  ou  $|\vec{k}_1|$ , les trois autres peuvent être déterminées en utilisant les relations (1), (2) et (3).

### 1.3.2. Obtention d'un phonon

La méthode de mesure de la courbe de dispersion d'un mode  $j$  optique O ou acoustique A consiste à parcourir point par point un segment de l'espace  $(\vec{q}, E)$  (ou  $(\vec{q}, \omega)$ ). Pour chacun des points il faut résoudre le système formé par les trois équations (1), (2) et (3). Lorsque le segment coupe la courbe de dispersion, la section de diffusion devient différente de zéro et l'intensité détectée augmente. Le faisceau ayant une certaine divergence, une mesure correspond à un petit volume autour du point considéré. Ce volume traversera d'autant plus vite la courbe de dispersion que le chemin parcouru sera plus perpendiculaire à la courbe de dispersion.

Deux méthodes sont utilisées suivant l'allure de la courbe de dispersion (*Brockhouse (1966)*).

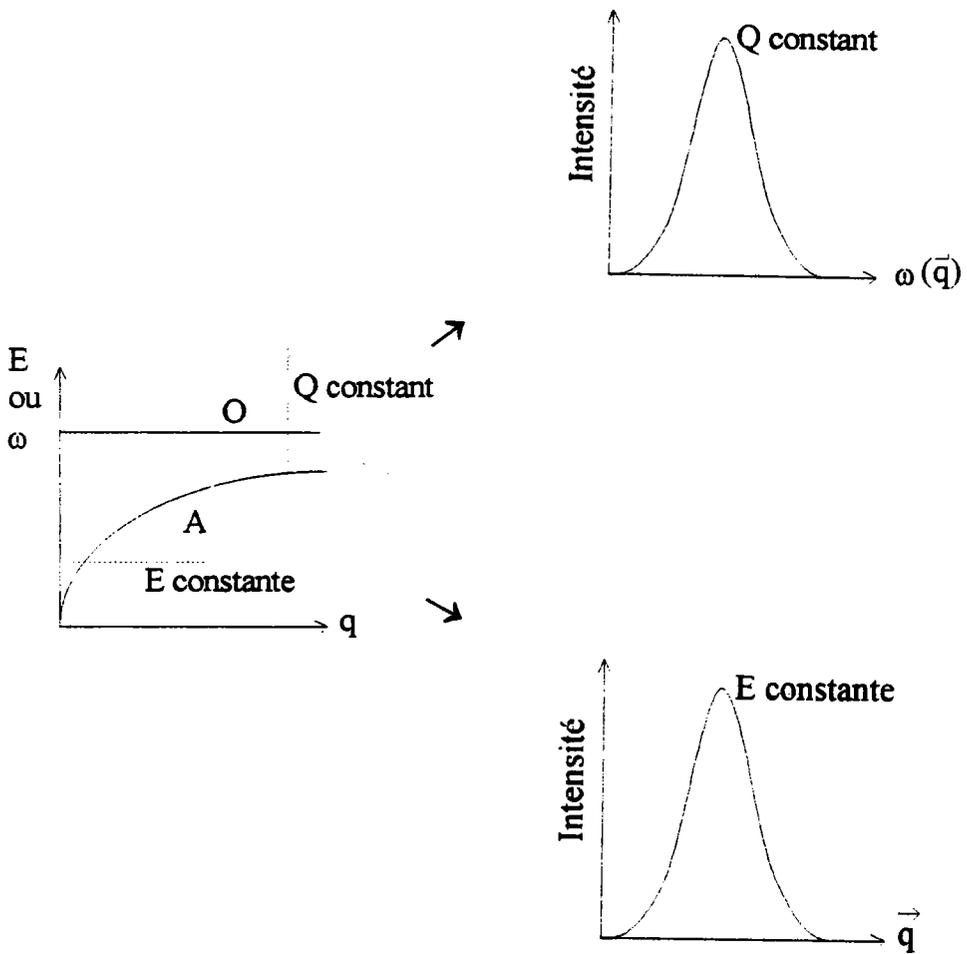
\*Lorsque la pente est faible, la "méthode à  $\vec{Q}$  constant" est plus adaptée. C'est l'énergie de transfert qui varie. Cette mesure peut se faire :

→ soit à  $|\bar{k}_0|$  constant et  $|\bar{k}_1|$  variable.

→ soit à  $|\bar{k}_1|$  constant et  $|\bar{k}_0|$  variable.

\*\*Lorsque la pente est forte, il est préférable d'utiliser une "méthode à E constante".  $E_0$  et  $E_1$  sont constantes. C'est donc  $\bar{Q}$  d'où  $\bar{q}$  qui varie. A chaque point,  $\varphi$  et  $\psi$  varient et  $2\theta'$  est maintenu constant.

Les figures III.3 illustrent ces deux méthodes de mesures ainsi que les groupes obtenus par la méthode à Q constant et à énergie constante.



**Figure III.3 :** Exemple de mesures et de groupes obtenus avec la méthode à Q constant ou à E constante.

### 1.3.3. Difficultés expérimentales

#### • Focalisation et fonction de résolution de l'appareil

La mosaïcité des cristaux constituant le monochromateur et l'analyseur ainsi que la divergence angulaire des fentes de collimation font que le schéma de diffusion définit, non pas un point  $(\bar{Q}_0, \omega_0)$  mais un volume ellipsoïdal centré sur  $(\bar{Q}_0, \omega_0)$ . La fonction de résolution  $R(\bar{Q}_0, \omega_0)$  exprime la probabilité que le neutron ait subi le transfert  $(\bar{Q}_0, \omega_0)$ . L'intensité diffusée mesurée est alors le produit de convolution de la fonction de résolution de l'appareil par la section efficace de diffusion inélastique cohérente.

Lors de la détermination d'une courbe de dispersion, il est important de connaître l'orientation relative de l'ellipsoïde par rapport à la courbe. Comme le montre la figure III.4., le groupe de neutrons observé peut être, suivant cette orientation, défocalisé (cas défavorable à gauche du dessin), ou bien focalisé (cas favorable à droite) lorsque le grand axe de l'ellipsoïde se présente parallèlement à la surface de dispersion. Le balayage en énergie du point  $(\bar{Q}_0, \omega_0)$  sera moins important dans ce dernier cas pour obtenir la traversée de la surface par l'ellipsoïde. Le groupe sera alors mieux résolu.

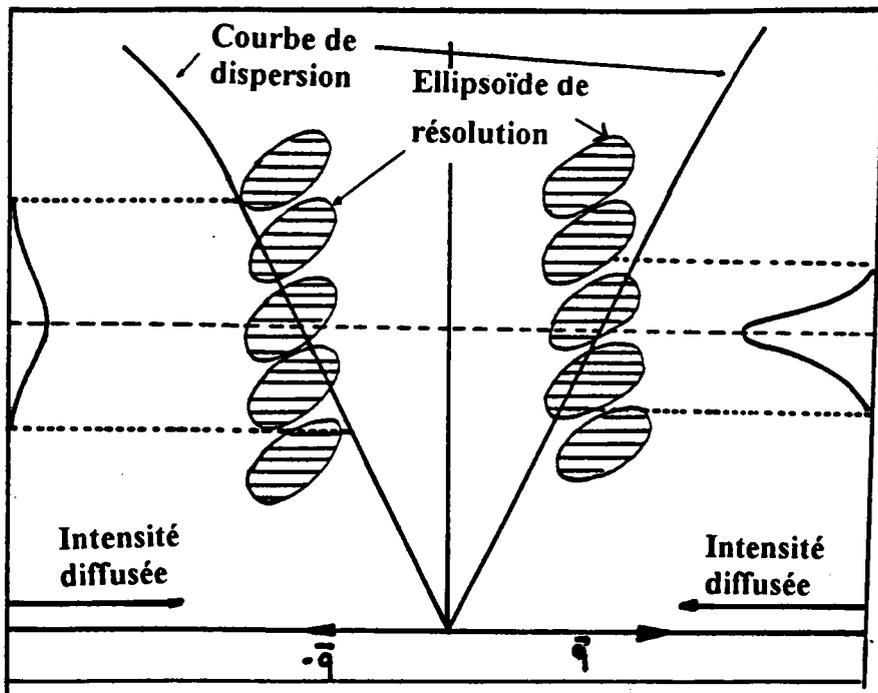


Figure III.4 : Illustration des effets de la focalisation

## **\*\*Contamination de l'intensité diffusée par les ordres supérieurs**

Le monochromateur étant en position de Bragg pour  $\lambda_0$  sur le plan  $h,k,l$ , les plans  $nh, nk, nl$  vont diffracter  $\lambda_0/n$  avec  $n$  entier. De même pour l'analyseur, les plans  $mh, mk, ml$  vont diffracter  $\lambda_1/m$  avec  $m$  entier. Chaque couple  $(n,m)$  donne une diffusion cohérente parasite. Il faut donc éviter certaines zones du plan  $(\vec{k}_0, E)$  où les phonons de fréquence  $\omega_{nm}$  risquent d'apparaître.

## **III.2. Conditions expérimentales**

### **III.2.1. Echantillons étudiés**

Deux échantillons de  $\text{KTaO}_3:\text{Li}$  avec pour concentration en lithium 1% et 5% ont été étudiés par diffusion neutronique. Les dimensions respectives de ces échantillons sont  $5 \times 5 \times 7 \text{ mm}^3$  et  $4 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ . Il n'a pas été possible d'obtenir d'échantillon dopé au  $^7\text{Li}$  afin d'éviter la forte absorption due à l'isotope  $^6\text{Li}$ . Ce point ne nous a pas gêné par rapport à nos mesures compte tenu de la forte intensité des sources de neutrons utilisées et de la faible quantité de dopant Li dans nos échantillons.

Les neutrons thermiques étant pénétrants, la technique de diffusion neutronique nécessite des échantillons de volume important. C'est pourquoi les échantillons étudiés par spectrométrie Raman, avec des concentrations intermédiaires en lithium, n'ont pu être étudiés par diffusion neutronique compte tenu de leur faible volume.

Ces deux échantillons étudiés ont été fournis par Monsieur Levelut du Laboratoire d'Acoustique et Optique de la Matière Condensée (Université Paris VI).

### **III.2.2. Conditions de mesure**

Les mesures ont été faites sur le spectromètre 1t du réacteur Orphée au Laboratoire Léon Brillouin du Centre d'Energie Atomique de SACLAY. L'échantillon est placé dans un cryostat permettant de le refroidir de 300K jusqu'à 10K. Les phonons ont été mesurés à proximité du noeud  $(2, 0, 0)$  du réseau réciproque, dans la direction  $\Delta[100]$  de la zone de Brillouin. Nous nous sommes limités à la mesure des phonons transverses optiques de basse énergie (mode  $T0_1$ ) et transverses acoustiques (mode TA) dans cette direction. La méthode de mesure principalement utilisée est celle à " $\vec{Q}$  constant" avec  $|\vec{k}_1|$  constant =  $2,662\text{\AA}$  et  $|\vec{k}_0|$  variable.

## III.3. Résultats expérimentaux

### III.3.1. Groupes de neutrons obtenus

Comme cela va apparaître dans les tableaux de résultats III.2 et III.3, les modes TO et TA ont été étudiés systématiquement :

- à 300K, 150K, 74K et 10K pour des valeurs du vecteur d'onde réduit  $\xi$  (avec  $\xi=|q|a/2\pi$ ) variant de 0 à 0.5 par pas de 0.05 dans le cas de KTL 1%.

- à 300K, 150K, 76K, 31K et 10K pour  $\xi$  variant de 0 à 0.5 par pas de 0.05 dans le cas de KTL 5%

Des groupes de neutrons significatifs mesurés par la méthode à " $\bar{Q}$  constant" pour les deux concentrations et différentes températures sont présentés en guise d'exemples sur les figures III.5 à III.8.

Le tableau suivant (tableau III.1) précise pour chacune de ces figures la température à laquelle le groupe représenté a été enregistré, la concentration en lithium étudiée, la valeur du vecteur d'onde réduit  $\xi$  utilisée et le caractère transverse optique ou acoustique (TO ou TA) du phonon correspondant.

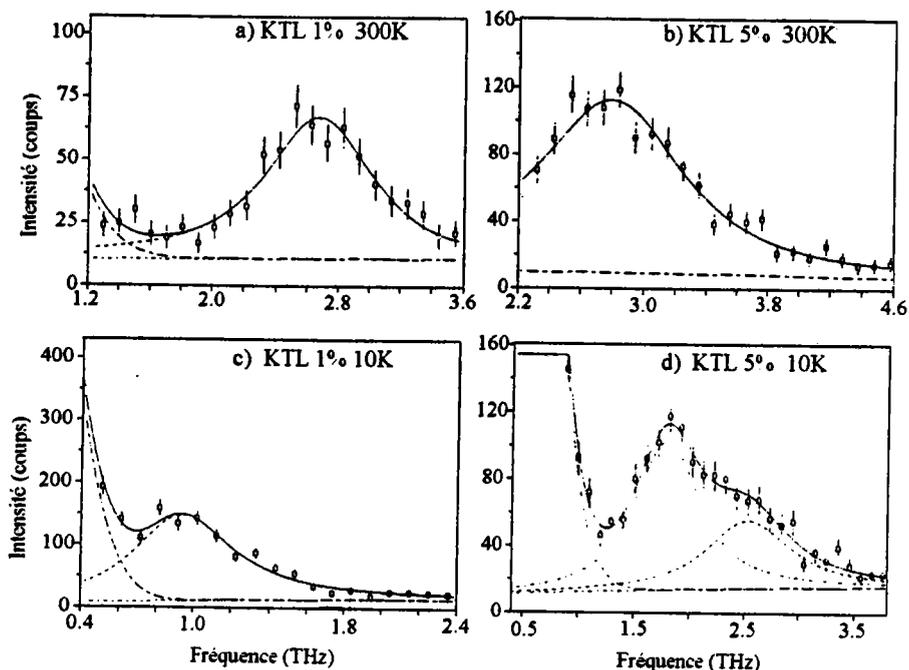
Ces figures permettent une première comparaison des résultats obtenus pour les deux concentrations de lithium étudiées et pour les deux températures : ambiante et basse température.

- les modes TO et TA s'amollissent quand la température décroît pour les deux concentrations étudiées.

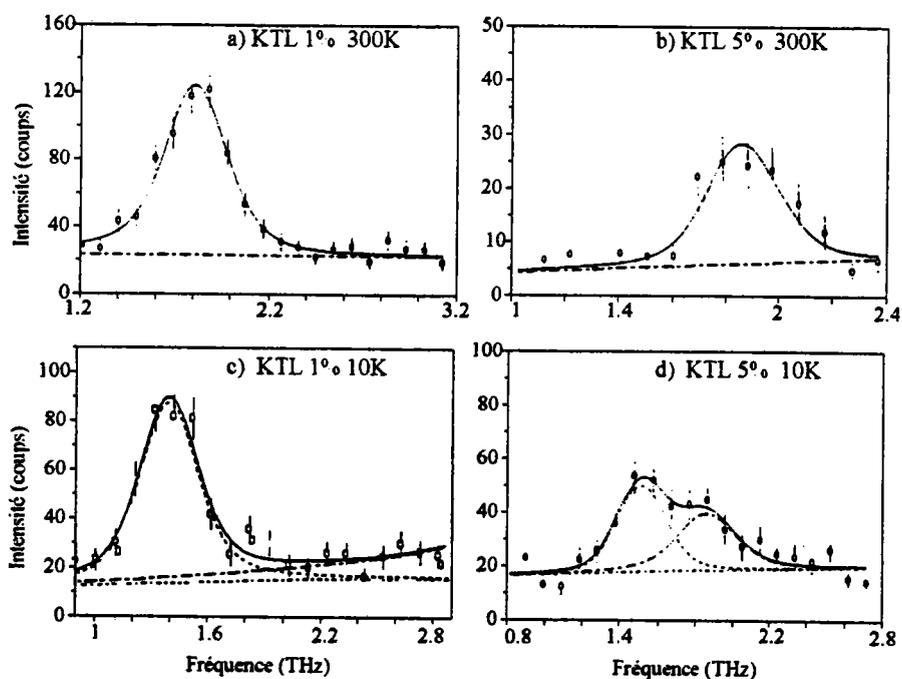
- dans le cas de KTL 5%, ces modes se séparent en deux composantes à basse température.

<b>Numéro de figure</b>	<b>Concentration en lithium</b>	<b>Température</b>	<b>Valeur de <math>\xi</math></b>	<b>Mode</b>
III.5a	1%	300K	0	TO
III.5b	5%	300K	0	TO
III.5c	1%	10K	0	TO
III.5d	5%	10K	0	TO
III.6a	1%	300K	0.5	TA
III.6b	5%	300K	0.5	TA
III.6c	1%	10K	0.5	TA
III.6d	5%	10K	0.5	TA
III.7a	5%	31K	0.1	TO
III.7b	5%	31K	0.1	TA
III.7c	5%	31K	0.4	TO
III.7d	5%	31K	0.4	TA
III.8a	5%	76K	0	TO
III.8b	5%	76K	0.1	TO
III.8c	5%	76K	0.35	TO
III.8d	5%	76K	0.5	TO

**Tableau III.1 :** Caractéristiques des groupes de neutrons illustrés enregistrés aux points  $(2+\xi, 0, 0)$  de la zone de Brillouin.



**Figure III.5 :** Points expérimentaux (o) et calculés (---) des groupes de neutrons du phonon TO à  $\xi=0$  pour KTL 1% et 5%, à 300K et à 10K



**Figure III.6 :** Points expérimentaux (o) et calculés (---) des groupes de neutrons du phonon TA à  $\xi=0.5$  pour KTL 1% et 5%, à 300K et à 10K

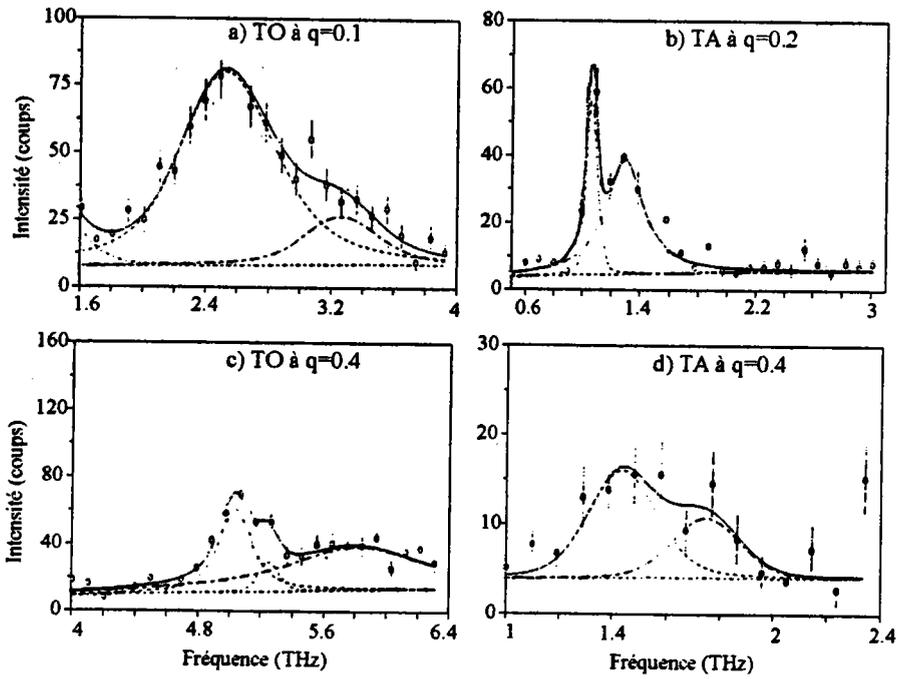


Figure III.7 : Points expérimentaux (o) et calculés (---) des groupes de neutrons des phonons TO à  $\xi=0.1$  (a) et à  $\xi=0.4$  (c) et TA à  $\xi=0.2$  (b) et à  $\xi=0.4$  (d) pour KTL 5% à 31K

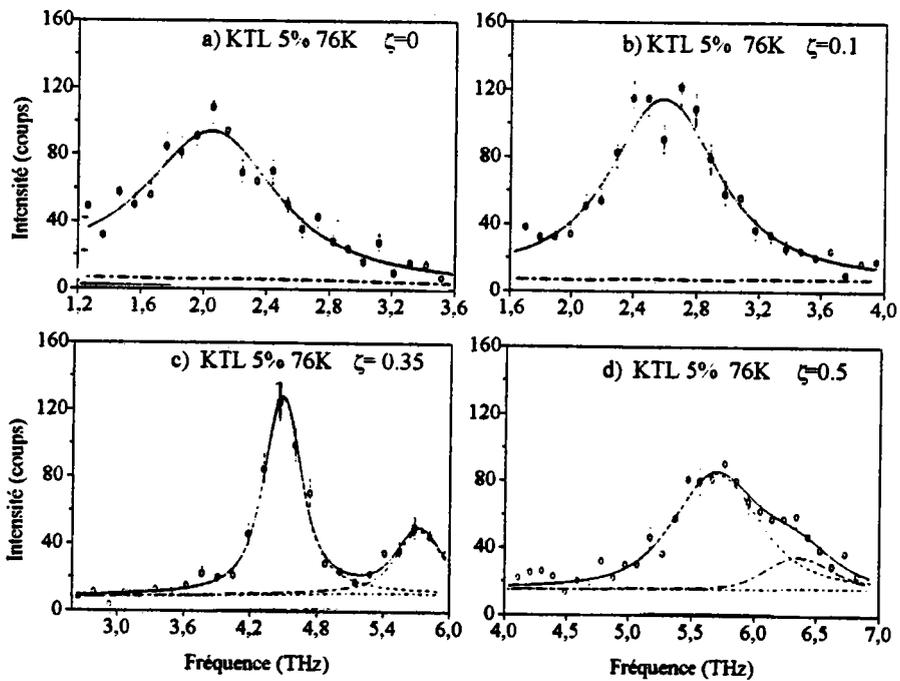


Figure III.8 : Points expérimentaux (o) et calculés (---) des groupes de neutrons des phonons TO à  $\xi=0$  (a),  $\xi=0.1$  (b),  $\xi=0.35$  (c) et à  $\xi=0.5$  (d) pour KTL 5% à 76K

### **III.3.2. Traitement des groupes de neutrons**

Afin de pouvoir déduire des groupes de neutrons les paramètres caractéristiques des phonons correspondants, tous ces groupes ont été traités systématiquement selon une procédure de calcul tenant compte de la convolution de la fonction de résolution instrumentale du spectromètre avec la fonction de section efficace diffusée.

Le procédé adopté dans chacun de ces calculs est le suivant : un bruit de fond plus ou moins important est introduit selon le temps de comptage utilisé ainsi qu'une éventuelle fonction de Bragg et une ou plusieurs fonctions de phonon oscillateur avec une énergie et une largeur à mi-hauteur présumées. Pour les phonons oscillateurs, il est nécessaire d'indiquer la température ainsi que la pente approximative de la courbe de dispersion au vecteur d'onde où la mesure est effectuée.

Par ajustement (par un lissage en moindres carrés) du groupe théorique ainsi obtenu et du groupe expérimental mesuré, l'énergie  $E$ , le vecteur d'onde  $\mathbf{Q}$  ou des phonons correspondants ainsi que leurs constantes d'amortissement  $\gamma$  sont déduits.

Les résultats des calculs effectués systématiquement sur tous les groupes de neutrons mesurés sont reportés sur les figures III.5 à III.8.

Les paramètres caractéristiques des phonons obtenus aux différentes températures et vecteurs d'onde étudiés pour KTL 1% et KTL 5% sont reportés respectivement dans les tableaux III.2 et III.3.

### **III.3.3. Courbes de dispersion**

Les valeurs présentées dans les tableaux III.2 et III.3 sont reportées dans les figures III.9 et III.10. La figure III.9 montre les courbes de dispersion obtenues pour KTL 1% entre 300K et 10K (partie a)) et pour KTL 5% entre 300K et 76K (partie b)).

Les résultats obtenus aux températures inférieures pour KTL 5% sont représentés dans la figure II.10.

KTL 1%								
$\xi$	$E_{TO1}$ (THz)				$E_{TA}$ (THz)			
	$\gamma$ (THz)				$\gamma$ (THz)			
	300K	150K	74K	10K	300K	150K	74K	10K
0	2.68	2.11	1.61	0.96	.	.	.	.
	0.77	0.75	0.69	0.66				
0.05	2.85	2.32	1.92	1.45				
	0.82	0.64	0.70	0.77				
0.1	3.13	2.76	2.49	2.24	0.88	0.82	0.76	0.675
	0.62	0.66	0.63	0.74	0.2	0.19	0.22	0.27
0.15	3.65	3.34	3.12	2.96	1.15	1.01	0.95	0.85
	0.75	0.68	0.60	0.73	0.15	0.14	0.16	0.28
0.2	4.1	3.85	3.71	3.62	1.33	1.22	1.1	0.98
	0.58	0.52	0.49	0.58	0.26	0.16	0.19	0.28
0.25	4.48	4.33	4.23	4.13	1.51	1.35	1.23	1.09
	0.4	0.47	0.35	0.4	0.28	0.2	0.23	0.25
0.3	4.77	4.67	4.59	4.5	1.62	1.45	1.37	1.18
	0.37	0.33	0.31	0.32	0.39	0.22	0.27	0.19
0.35	5.02	.	4.88	4.84	1.7	1.55	1.44	1.35
	0.45		0.28	0.2	0.36	0.25	0.29	0.21
0.4	5.15	5.1	5.12	5.08	1.79	1.64	1.48	1.38
	0.48	0.33	0.38	0.3	0.39	0.36	0.3	0.26
0.45	5.37	.	5.3	5.33	1.85	1.67	1.51	1.42
	0.71		0.48	0.32	0.42	0.43	0.35	0.34
0.5	5.44	5.65	5.62	5.61	1.83	1.7	1.54	1.42
	0.75	0.69	0.68	0.6	0.43	0.4	0.4	0.35

Tableau III.2 : Energies et amortissements des modes  $TO_1$  et TA pour KTL 1%

KTL 5%														
$\xi$	$E_{TO1}$ (THz)							$E_{TA}$ (THz)						
	$\gamma$ (THz)							$\gamma$ (THz) $10^{-3}$						
	300 K	150 K	76K	31K		10K		300 K	150 K	76K	31K		10K	
0	2.82	2.31	2.08	1.69	2.18	1.79	2.52	.	.	.	.	.	.	.
	1.03	0.90	0.97	0.99	0.90	0.70	0.90	.	.	.	.	.	.	.
0.05	2.89	2.49	2.24	1.95	2.36	2.09	2.79	.	.	.	.	.	.	.
	1.03	0.77	0.72	0.52	0.50	0.92	0.58	.	.	.	.	.	.	.
0.1	3.2	2.87	2.65	2.57	3.3	2.64	3.3	0.91	0.85	0.83	0.6	0.8	.	.
	1.0	0.72	0.74	0.72	0.67	0.88	0.83	0.25	0.14	0.24	0,15	0.15	.	.
0.15	3.61	3.4	3.27	3.19	3.59	3.24	3.85	1.13	1.12	1.05	.	1.11	1.11	.
	0.88	0.69	0.70	0.62	0.83	0.56	0.47	0.22	0.14	0.12	.	0.20	0.23	.
0.2	4.07	3.93	3.8	3.77	4.34	3.84	4.59	1.38	1.24	1.22	1.07	1.31	1.01	1.36
	0.78	0.44	0.52	0.57	0.80	0.55	0.67	0.19	0.13	0.22	0.13	0.31	0.14	0.44
0.25	4.47	4.37	4.31	4.24	4.58	.	.	1.56	1.35	1.31	1.26	1.55	.	.
	0.45	0.37	0.53	0.47	0.57	.	.	0.30	0.15	0.12	0.32	0.34	.	.
0.3	4.78	4.69	4.64	4.61	4.95	4.66	.	1.66	1.51	1.45	1.37	1.75	.	.
	0.35	0.27	0.20	0.32	0.38	0.37	.	0.25	0.22	0.26	0.29	0.30	.	.
0.35	5.04	4.99	4.92	.	.	.	.	1.67	1.62	1.5	1.43	1.9	.	.
	0.40	0.49	0.28	.	.	.	.	0.24	0.28	0.19	0.29	0.40	.	.
0.4	5.17	5.14	5.12	5.06	5.28	.	.	1.83	1.71	1.58	1.45	1.78	.	.
	0.37	0.44	0.23	0.27	0.17	.	.	0.37	0.30	0.39	0.30	0.31	.	.
0.45	5.32	5.6	5.4	5.38	5.78	.	.	1.86	.	1.68	1.55	1.97	.	.
	0.52	~0.6	0.25	0.46	0.35	.	.	0.36	.	0.33	0.31	0.50	.	.
0.5	5.36	5.6	5.73	5.5	5.71	.	.	1.88	1.72	1.65	.	.	1.54	1.9
	0.58	~0.6	0.49	0.4	0.4	.	.	0.37	0.3	0.38	.	.	0.33	0.41

Tableau III.3 : Energies et amortissements des modes  $TO_1$  et TA pour KTL 5%

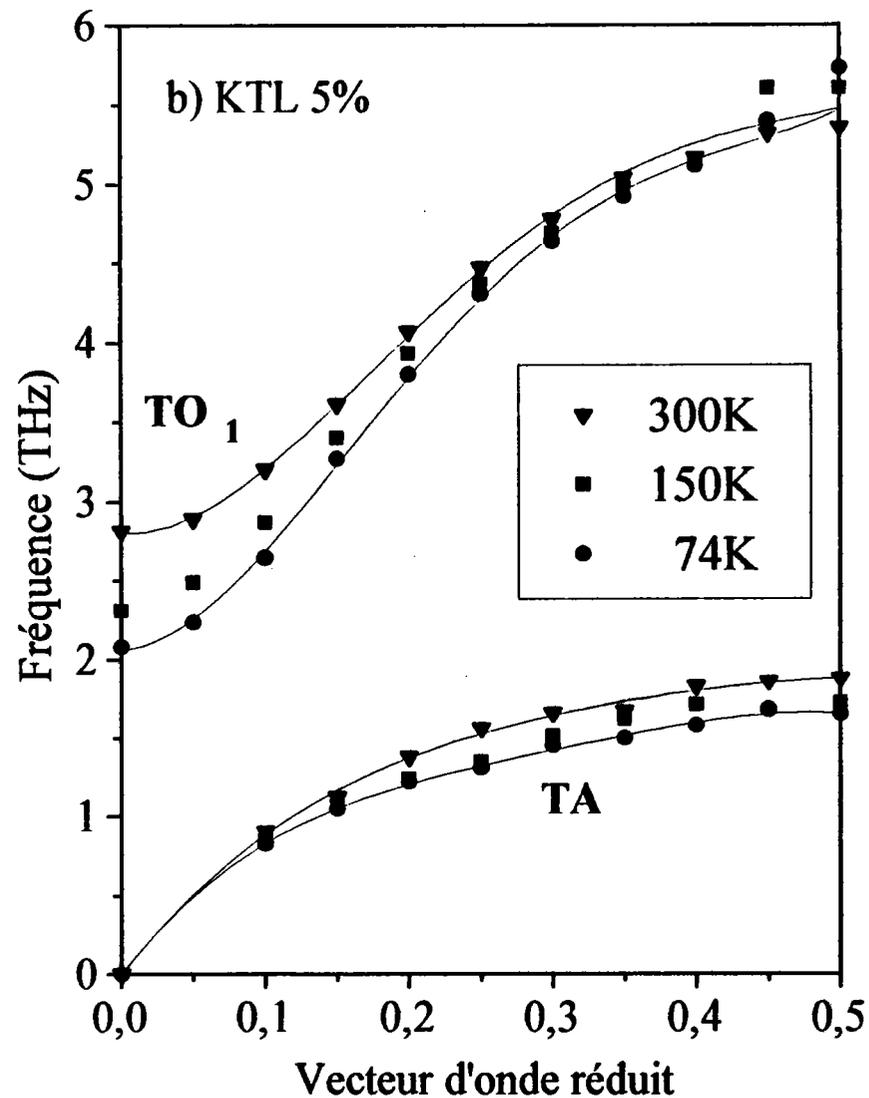
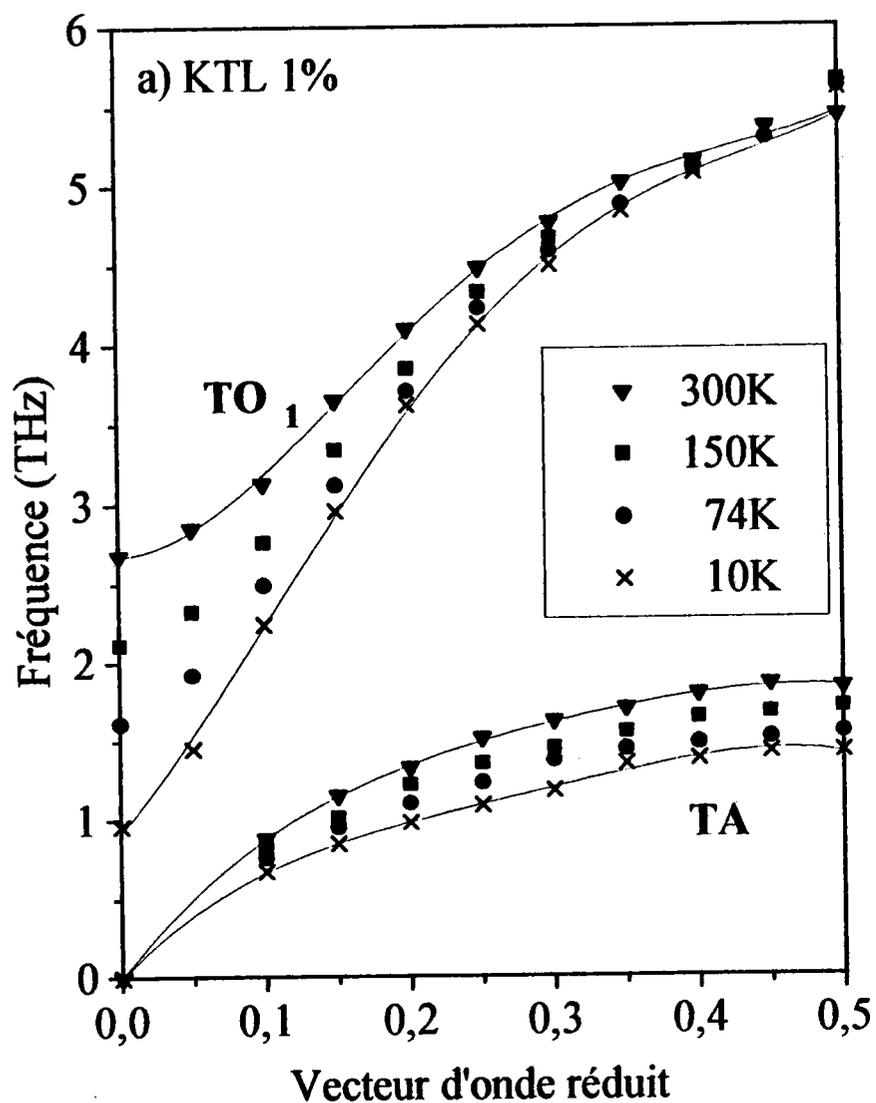


Figure III.9 : Courbes de dispersion des modes TO et TA pour KTL 1% entre 300K et 10K (a) et pour KTL 5% entre 300K et 76K (b)

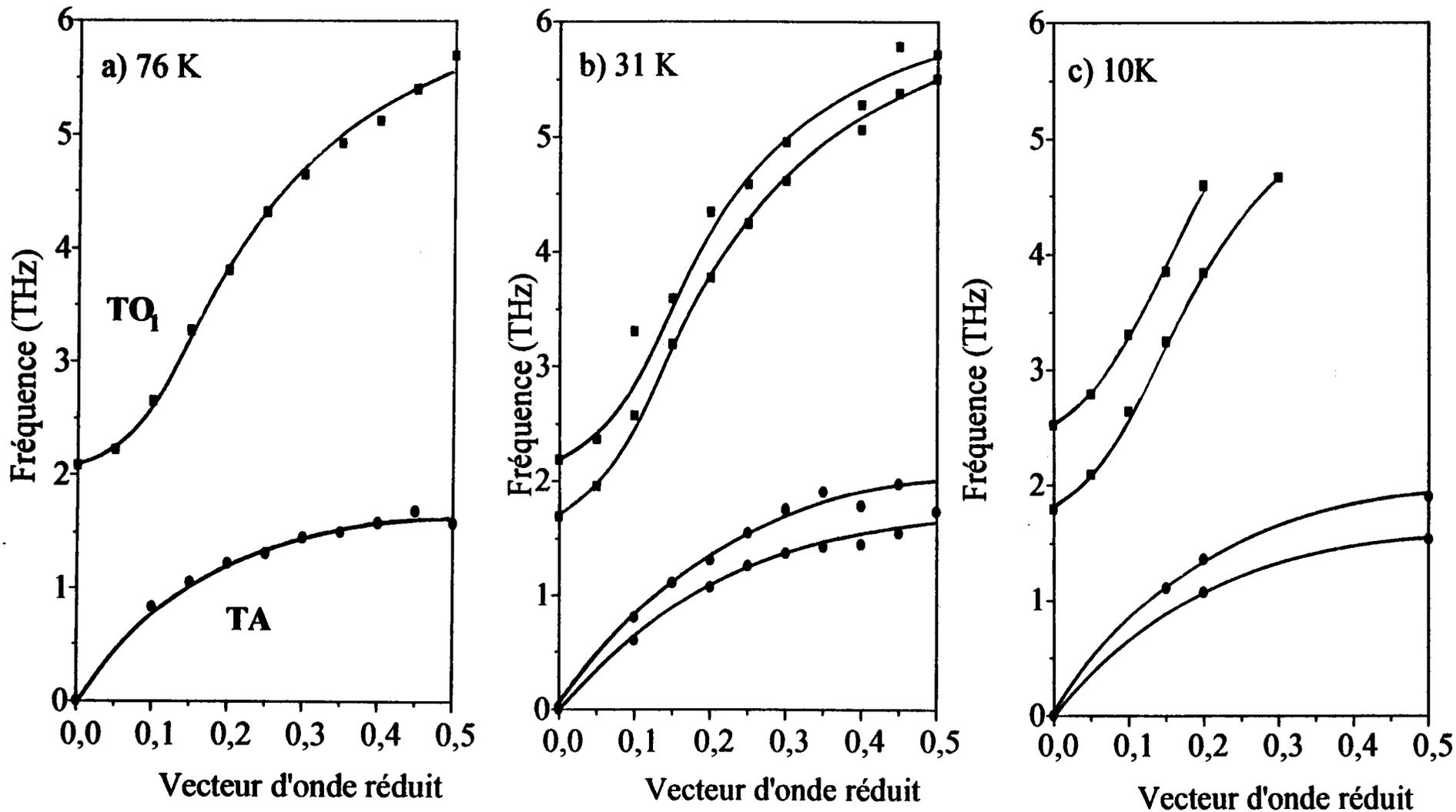


Figure III.10 : Courbes de dispersion des modes TO et TA pour KTL 5% à 76K (a), 31K (b) et 10K (c)

## III.4. Analyse des résultats expérimentaux obtenus et discussion

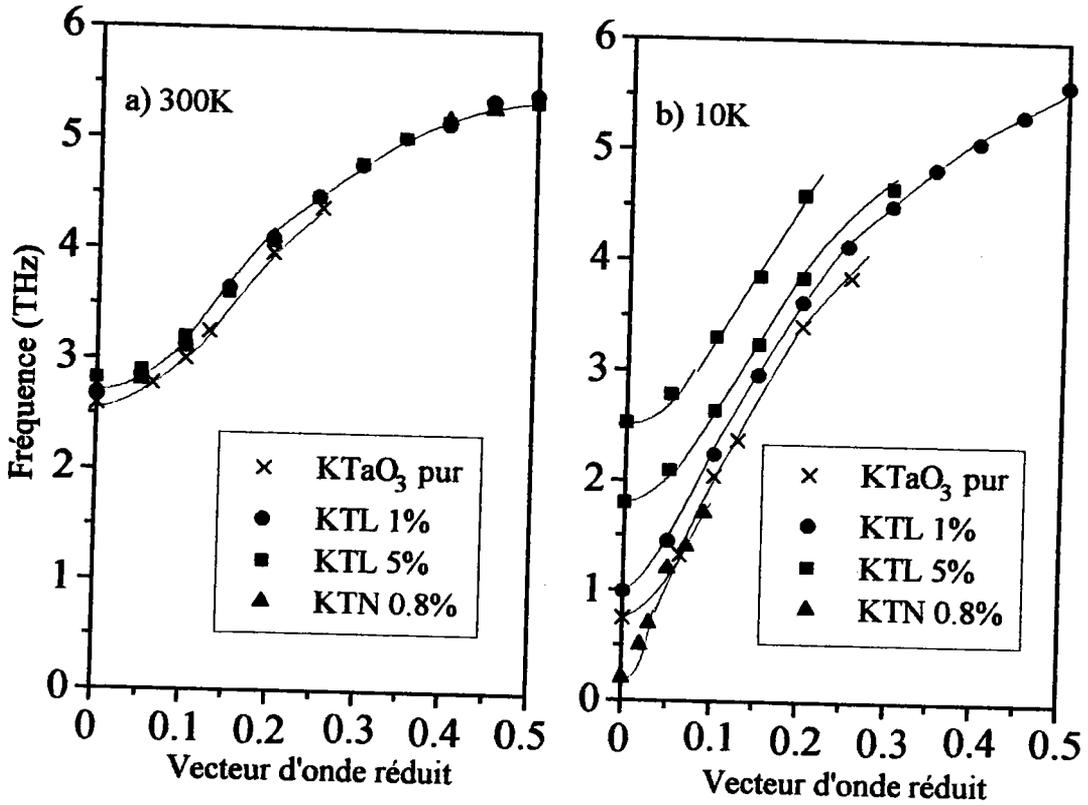
### III.4.1. Comparaison des courbes de dispersion obtenues à température ambiante et à plus basse température

Pour les deux concentrations de Li, le mode TO s'amollit quand la température décroît (voir figure III.9). Dans les deux cas, cet amollissement est prépondérant aux faibles vecteurs d'onde ( $\xi < 0.2$ ) et s'accompagne d'une diminution en fréquence du mode TA, moins importante que pour le mode optique et de valeur maximale en bord de zone de Brillouin. Ce phénomène de "softening" est néanmoins plus important dans KTL 1% que dans KTL 5% pour la même gamme de températures.

Dans la figure III.11, les courbes de dispersion du mode TO à 300K d'une part (partie a)) et à 10K d'autre part (partie b)) sont représentées pour KTL 1% et 5%. Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus pour  $\text{KTaO}_3$  pur et  $\text{KTaO}_3$  dopé au niobium, nous avons également reporté des mesures neutroniques effectuées sur ces composés pour  $\text{KTaO}_3$  pur (*Shirane et al(1967) et Axe et al(1970)*) et pour KTN 0.8% (*Fontana et al(1984 et 1993)*)

Cette figure confirme la grande dépendance en température du mode TO et ce particulièrement pour  $\xi < 0.2$ . La variation en fréquence à  $q=0$  entre 300K et 10K peut être calculée pour les différents cristaux : pour KTL 1%, on obtient 1.69THz, pour KTL 5% 1.03THz, pour  $\text{KTaO}_3$  pur 1.82THz et enfin pour KTN 0.8% environ 2.5THz. Ces résultats montrent que le décalage vers les basses fréquences du mode mou diminue d'autant plus que la concentration en lithium augmente, contrairement à ce qu'on observe lors de l'introduction de niobium dans le composé pur.

Une autre différence importante entre les deux concentrations de lithium étudiées est l'existence d'un "splitting" des branches TO et TA dans toute la zone de Brillouin aux basses températures pour KTL 5% (voir figures III.10 et III.11) alors que pour KTL 1%, on n'obtient qu'une seule branche TA et TO quelle que soit la température. Toulouse a déjà observé ce phénomène de "splitting" aux faibles vecteurs d'onde dans KTL 3.5% pour la branche TA mais aucune mesure du phonon optique  $\text{TO}_1$  n'avait été faite jusqu'alors (*Toulouse et al(1994)*).



**Figure III.11 :** Comparaison des courbes de dispersion du mode TO à 300K et à 10K dans KTL 1%, KTL 5%, KTaO<sub>3</sub> pur et KTN 0.8%

Nos mesures confirment la nature de la transition de phase dans KTL : dans KTL 5%, une transition d'une phase cubique vers une phase quadratique se produit permettant l'apparition simultanée de plusieurs phonons en un même point.

Lorsque le cristal est dans sa phase quadratique, il possède deux axes  $a$  et un axe  $c$  et par conséquent, les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  ne sont plus équivalentes. On peut alors distinguer trois types de phonons  $(a,a)$ ,  $(a,c)$  et  $(c,a)$ , la première lettre désignant la direction de propagation et la seconde la direction de polarisation. Cette notation est similaire à celle utilisée par *Toulouse et Hemion (1994)*. Par application d'un champ électrique, ces derniers ont montré que le facteur déterminant pour la fréquence du phonon est sa polarisation expliquant ainsi l'apparition de seulement deux composantes du mode TA en phase quadratique et non de trois. La composante basse fréquence a été attribuée aux phonons  $(c,a)$  et  $(a,a)$  alors que les phonons  $(a,c)$  correspondent à la composante haute fréquence.

### III.4.2. Dépendance en température de la fréquence des phonons TO à $q=0$

Dans la figure III.12, les fréquences des phonons TO<sub>1</sub> obtenues par spectrométrie Raman sont comparées avec celles que nous avons mesurées par diffusion inélastique de neutrons en centre de zone de Brillouin.

Pour KTL 1% comme pour KTL 5%, les résultats obtenus par ces deux méthodes donnent un accord satisfaisant.

A titre comparatif, nous avons aussi reporté sur cette figure III.13 les fréquences du mode mou en  $q=0$  pour KTaO<sub>3</sub> pur et KTN 2% obtenues par Hyper-Raman (*Vogt et Uwe(1984) et Kugel et al(1984)*) et par diffusion inélastique de neutrons (*Shirane et al(1967) et Axe et al(1970)*). Le lithium, même en faible concentration, rend le mode mou "plus dur" de façon significative, contrairement au niobium qui renforce l'amollissement.

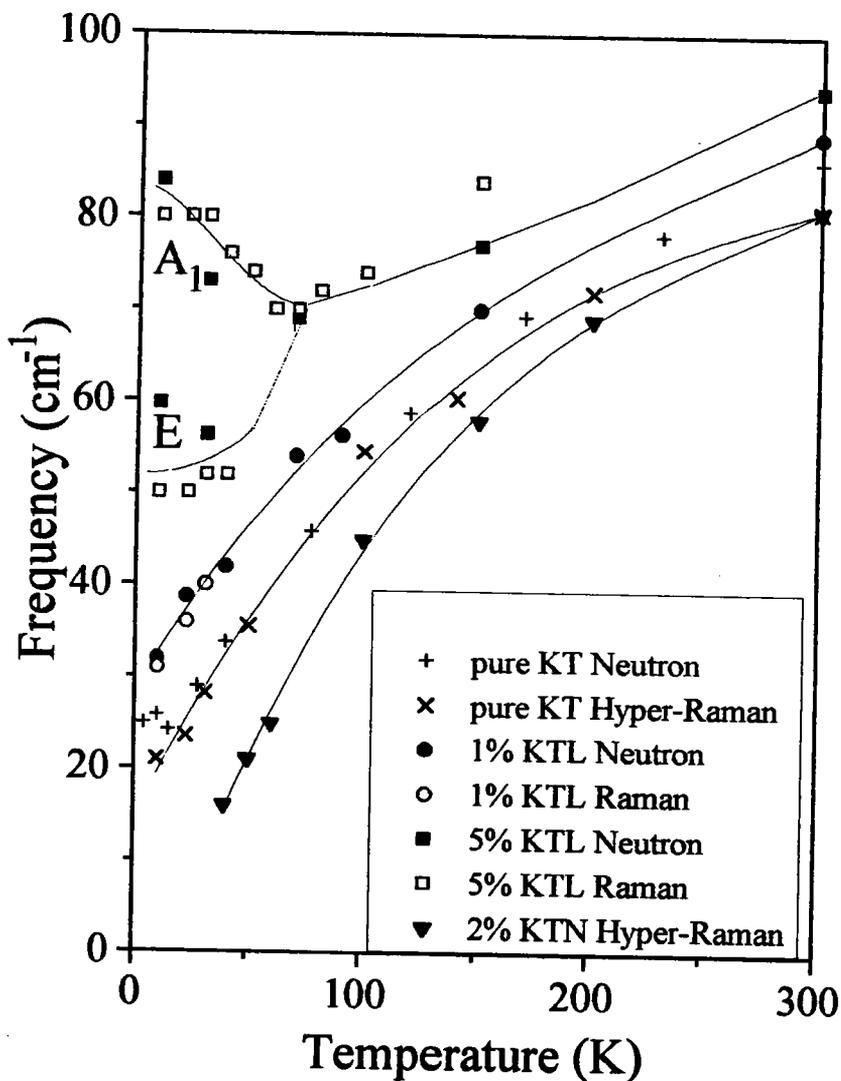
Le lithium n'est donc pas, contrairement au niobium, favorable à une "initiation" de la transition de phase de type paraélectrique-ferroélectrique induite par le mode ferroélectrique mou. Ce point sera discuté avec plus de détails dans le chapitre V de ce mémoire.

Ces résultats confirment le comportement particulier de KTL 5% : ce mode se sépare vers 75K, c'est-à-dire aux alentours de T<sub>c</sub>, en deux composantes. La fréquence de l'une d'elle continue à diminuer en dessous de T<sub>c</sub> alors que l'autre augmente fortement. Ces deux composantes, respectivement de symétrie E et A<sub>1</sub>, avaient été observées par spectrométrie Raman dans KTL 5.4% en dessous de 68K par *Prater et al (1981)* et ont été confirmées par nos mesures Raman.

*Andrews (1985)* a montré, par mesures de diffraction de rayons X, que KTaO<sub>3</sub> pur et KTL 1.6% restent cubiques quelle que soit la température contrairement à KTL 5% qui devient quadratique en dessous de T<sub>c</sub>. Ces résultats, illustrés dans le premier chapitre de ce mémoire sur la figure I.14., sont en accord avec nos mesures d'un point de vue qualitatif. Quantitativement, il faut noter que la variation du paramètre de maille lors de la transition cubique-quadratique  $\Delta c/a$  n'est que de 0.14% alors que la séparation du mode TO en deux composantes A<sub>1</sub> et E induit une variation en fréquence  $\Delta\omega/\omega$  de 35%. Cette anisotropie importante du mode TO en fonction de sa polarisation ne peut donc pas s'expliquer uniquement par une variation de structure entre la phase cubique et la phase quadratique. Elle doit être connectée à la transition paraélectrique-ferroélectrique et à son mécanisme.

Nos résultats peuvent être comparés à ceux obtenus dans KNbO<sub>3</sub> où une transition de phase cubique-quadratique se produit à 435K (*Fontana et al(1979)*). Comme dans le cas de KTL 5%, le mode TO se sépare en deux composantes de symétrie A<sub>1</sub> et E, la composante A<sub>1</sub>

étant polarisée le long de l'axe c. Un autre point commun entre KTL 5% et  $\text{KNbO}_3$  est la grande valeur de  $\Delta\omega/\omega$  devant celle de  $\Delta c/a$ .



**Figure III.12 :** Fréquence du phonon  $\text{TO}_1$  en  $q=0$  en fonction de la température pour  $\text{KTaO}_3$  pur, KTL 1%, KTL 5% et KTN 2%. Les lignes représentent seulement des guides pour les yeux

### **III.4.3. Etude de la constante d'amortissement $\gamma$ des modes TO et TA en fonction du vecteur d'onde et de la température**

#### **4.3.1. Dépendance de $\gamma$ avec le vecteur d'onde pour les phases paraélectriques**

Les amortissements obtenus par application des calculs de lissage des groupes de neutrons correspondant aux phonons optique et acoustique mesurés sont reportés sur les figures III 13 et III 14 pour KTL 1% et KTL 5% respectivement.

##### **a) Cas de KTL 1%**

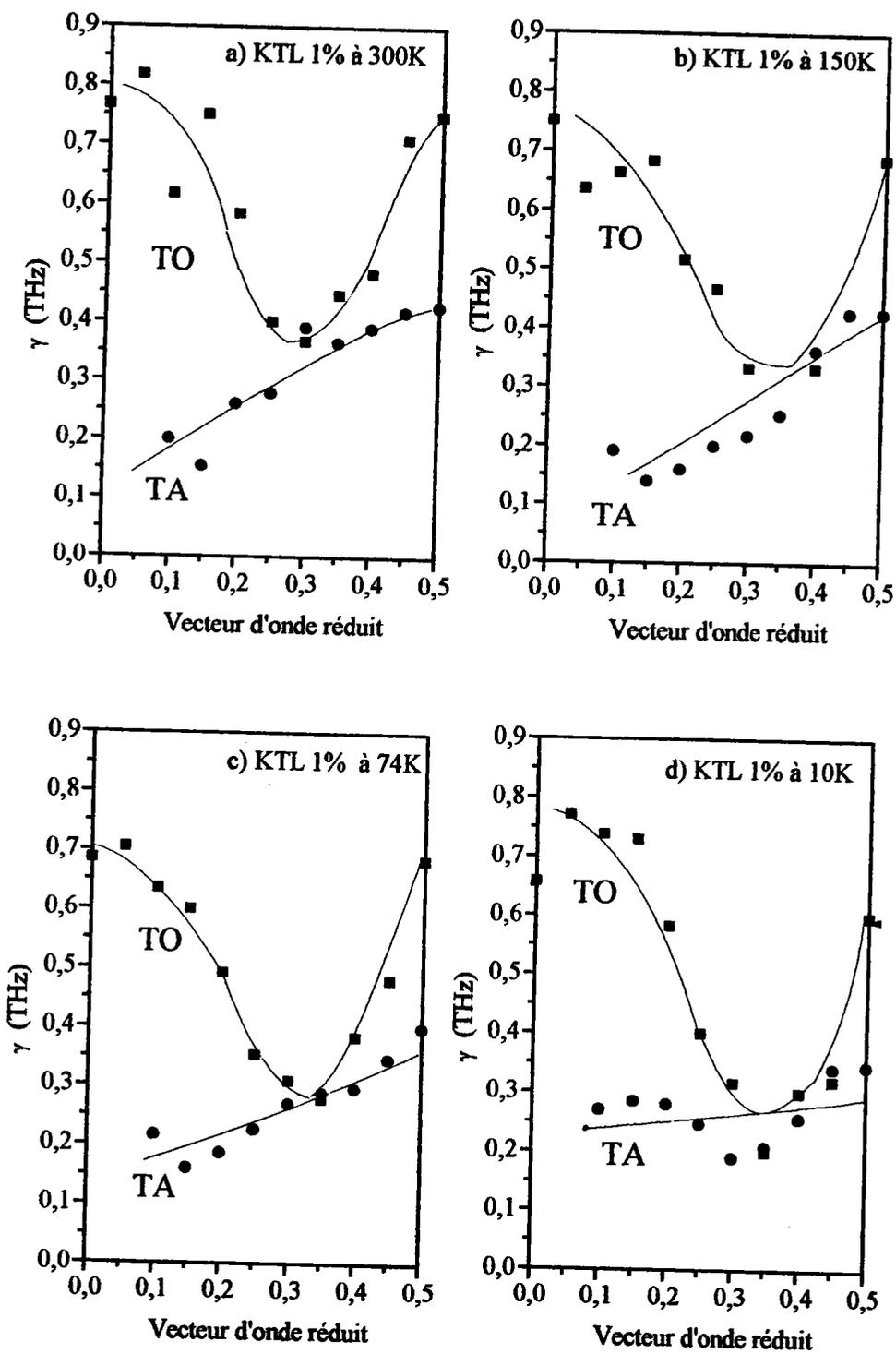
Nos résultats démontrent une dépendance importante de  $\gamma$  en fonction du vecteur d'onde  $q$  pour le mode TO et sensible pour le mode TA, avec un comportement très différencié selon le caractère acoustique ou optique de la vibration.

Le mode TO présente un amortissement relativement constant de l'ordre de 0.6 THz pour des valeurs du vecteur d'onde réduit  $\xi$  allant de 0 à 0.15 pour  $T \geq 74K$  et à moins de 0.1 pour  $T=10K$  suivi d'une décroissance brusque pour atteindre des valeurs situées autour de 0.3 THz. Le bord de zone X semble présenter des singularités avec une nouvelle augmentation de  $\gamma$ . Mais compte tenu du fait qu'en X il existe, à pratiquement la même énergie, un autre mode de vibration  $\omega_{TO_2}(X)$ , les valeurs de  $\gamma$  en X sont difficiles à considérer.

Le mode TA modifie son comportement en  $q$  avec la température décroissante. A 300K,  $\gamma$  vaut environ 0.15 THz pour  $\xi < 0.25$  et est de l'ordre de 0.3 pour des valeurs supérieures. Lorsque la température décroît, on assiste à un certain "équilibre" de  $\gamma$  avec augmentation pour les petits vecteurs d'onde et diminution pour les grands vecteurs d'onde avec, à 10K une valeur quasi-constante autour de 0.3 THz avec  $\xi$ .

Le comportement de l'amortissement des modes TO et TA avec  $q$  peut s'interpréter à l'aide des arguments trouvant leur fondement dans le chapitre théorique V. Le lecteur pourra s'y rapporter pour la bonne compréhension.

\* Près de  $\Gamma$  et aux petits vecteurs d'onde, le mode TO présente comme nous allons le confirmer dans le chapitre V, un fort caractère optique avec une vibration anti-phase entre O et Ta. Ce mode implique d'amples mouvements de ces deux ions ainsi que des nuages électroniques de l'oxygène le long des directions des mouvements, ce qui confère au système un fort caractère anharmonique (voir chap.V).



**Figure III.13 :** Dépendance de l'amortissement des modes TO et TA en fonction du vecteur d'onde à 300K (a), 150K (b), 74K (c) et 10K (d) dans KTL 1%.

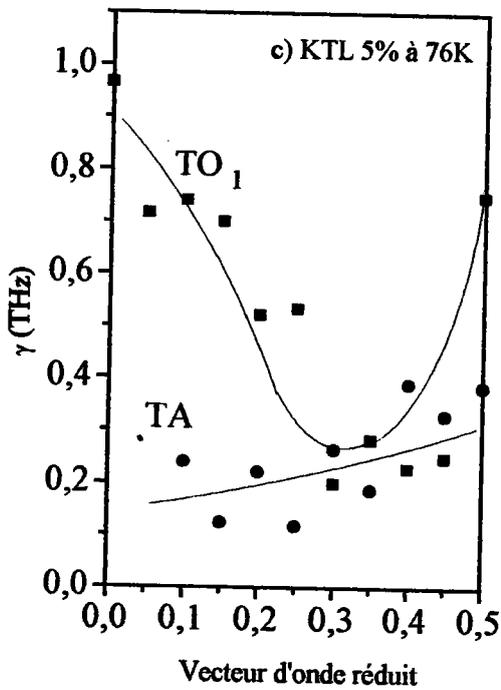
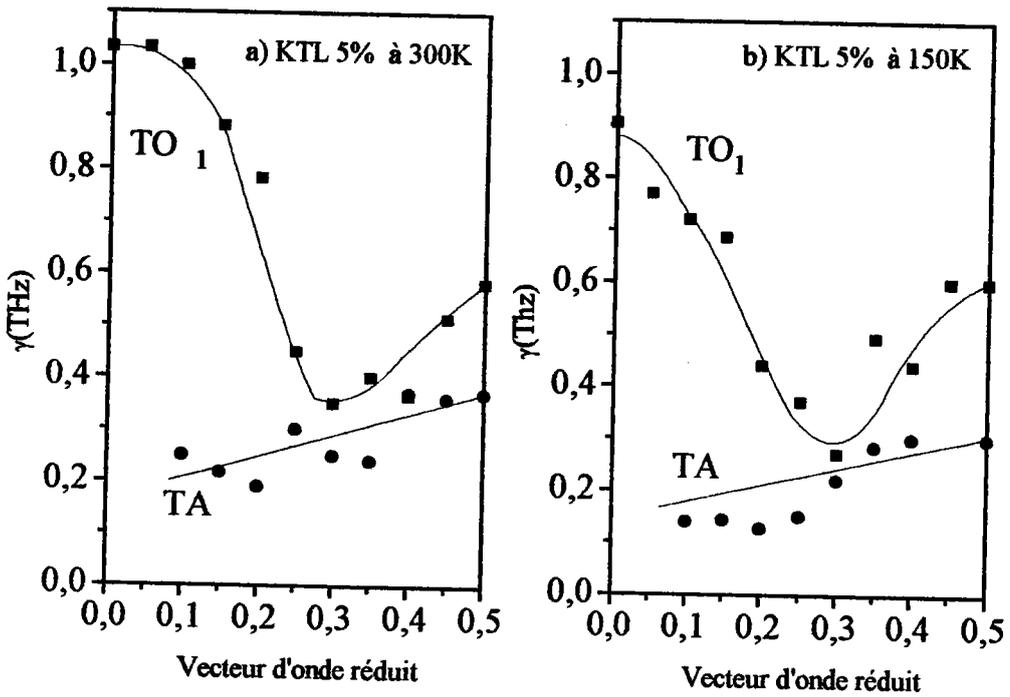


Figure III.14 : Dépendance de l'amortissement des modes TO et TA en fonction du vecteur d'onde à 300K (a), 150K (b) et 76K (c) dans KTL 5%.

\* Pour des vecteurs plus grands ( $\xi > 0,2$ ), les ions K sont également en mouvement, les amplitudes de Ta diminuent fortement (elles sont même nulles vers 50K), ce qui a comme conséquence de diminuer les effets anharmoniques. Par ailleurs, les phonons impliqués dans ces mouvements présentent des longueurs d'ondes dont les valeurs sont moins sensibles aux fluctuations de polarisation données par les nuages électroniques des chaînes O-Ta.

\* Comme cela a été démontré dans le cas du KTN (*Fontana et al (1993)*), les modes TO et TA présentent un certain couplage, aboutissant avec l'amollissement du mode mou TO à un croisement des branches et un échange des vecteurs propres (chapitre V). Ceci explique la décroissance plus rapide de  $\gamma$  pour TO à 10K ainsi que l'équilibrage de la branche TA couplée à TO aux vecteurs d'onde de l'ordre de 0.1 et présentant partiellement un caractère optique donc fortement influencé par les contributions dipolaires.

\* Les ions Li jouent un rôle particulier et cela avec deux effets opposés sur l'amortissement :  
- dans la mesure où ils diminuent sensiblement le caractère non-linéaire donc anharmonique du potentiel (chapitre V), l'amollissement du mode TO est moins important (voir fig. III.10) et les modes TO et TA sont moins couplés. Cela fait que les branches TO et TA présentent, contrairement à ce qui a été obtenu dans KTN (*Fontana et al (1993)*), des allures conventionnelles et que les effets d'élargissement des raies doivent s'en trouver diminués.

- l'élargissement des raies, notamment du mode TO à petit  $q$  et dans toute l'échelle de températures observé pour le composé KTL 1% est dû à l'influence de l'impureté en tant que telle : distribution aléatoire, décentrage, création de moments dipolaires importants, extension de polarisation à des portées plus longues.

#### **b) Cas de KTL 5%.**

Les phénomènes observés dans le cristal précédent sont également vus pour  $T > T_c$  dans l'échantillon à 5% de Li avec néanmoins quelques différences essentielles.

- les valeurs de  $\gamma$  sont globalement plus fortes pour le mode TO.
- le plateau à petit  $q$  est plus large pour le mode TO.
- l'équilibrage de  $\gamma$  du mode TA est moins important.

Ces différences peuvent se comprendre par :

- une influence plus forte des ions Li due à leur concentration plus forte par des mécanismes tels que ceux indiqués précédemment (section a)).
- un couplage de modes moins intense dû à l'amoindrissement de l'amollissement du mode TO.

### 4.3.2. Dépendance de l'amortissement avec la température et avec la concentration de Li.

La figure III.16 a) représente la variation en fonction de la température du mode  $\omega_{TO}(q=0)$ ,  $\omega_{TA}(\xi=0,1)$  pour le cristal à 1% de Li. On constate que les amortissements des phonons observés sont relativement peu dépendants de la température. Cela est en contradiction avec ce qui a été observé dans  $KTaO_3$  pur (voir Figure I.1: *Fleury et Worlock(1968)*, *Vogt et Uwe(1984)*) ainsi que dans KTN (*Kugel et al(1984)*).

On peut attribuer cela à deux effets :

-l'influence des ions Li en tant qu'impureté structurale jouant un rôle intrinsèque dans la largeur des phonons.

-l'apparition vers la température décroissante d'amas dipolaires, menant vers 70K à une structure de type verre dipolaire, influençant les largeurs de raie de diffusion des phonons polaires.

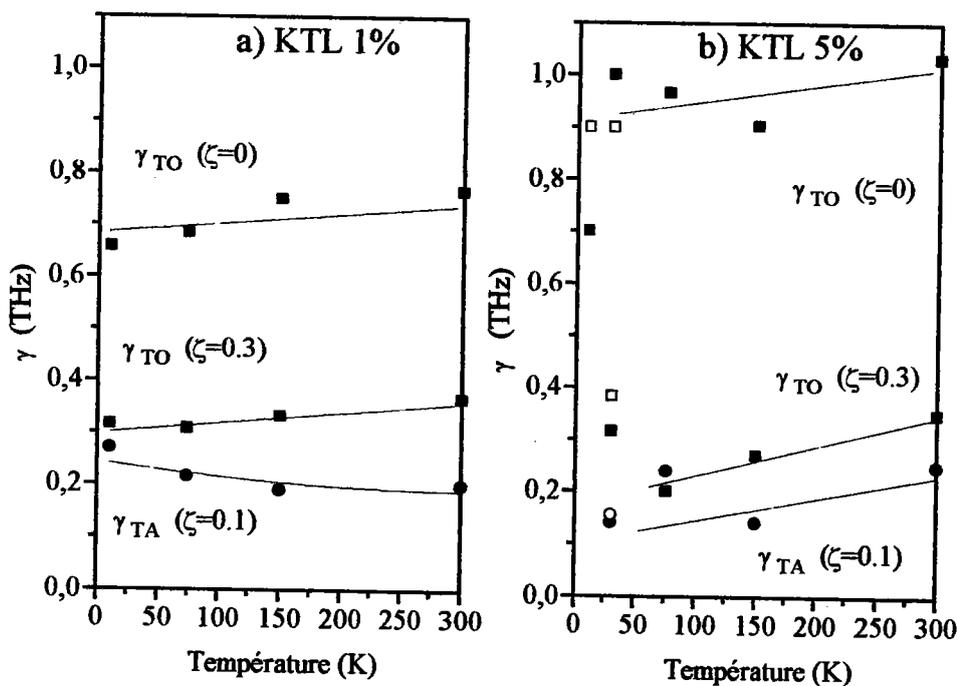


Figure III.16 : Dépendance en température de l'amortissement pour les modes TO (carrés) et TA (ronds) dans KTL 1% (a) et KTL 5% (b). Pour KTL 5%, les symboles pleins et creux correspondent aux composantes basses et hautes fréquences respectivement.

La légère augmentation de l'amortissement pour le mode TA à  $\xi=0.1$  dans KTL 1% provient de l'accroissement du couplage avec le mode TO (l'équilibrage précédemment mentionné)

Les amortissements des phonons TA et TO dans le cristal KTL 5% (fig. III.15.b)) présentent un comportement similaire à celui de KTL 1% avec néanmoins, comme déjà mentionné et expliqué des valeurs plus fortes dans le cas du mode TO.

### 4.3.3. Comparaison avec les résultats de spectroscopie Raman

Les valeurs de  $\gamma$  pour le mode  $TO_1$  en centre de zone de Brillouin obtenues par mesure de diffusion neutronique sont de l'ordre de 0.7 THz soit  $23 \text{ cm}^{-1}$  pour KTL 1% et de 0.9 THz soit  $30 \text{ cm}^{-1}$  pour KTL 5%. Ces valeurs varient peu avec la température.

Les calculs théoriques des profils de raies Raman présentés dans le chapitre II de ce mémoire fournissent des largeurs de raies plus faibles que celles trouvées ici d'une part et par spectrométrie Raman d'autre part et fortement dépendantes de la température (voir figure II.36).

Cette contradiction indique clairement que nous sommes en limite de l'approximation statique dans la mesure où  $\gamma$  est du même ordre de grandeur que  $\frac{v_k^2}{2r_c^2\Omega_0}$ . C'est pourquoi la fonction  $\phi(\omega)$  ne permet pas de rendre compte de la largeur intrinsèque de la raie  $TO_1$ . Elle explique néanmoins son asymétrie.

## III.4.4. Dépendance en température du mode TA et calcul des constantes élastiques

### 4.4.1. Comportement global de la branche TA

Les fréquences du phonon TA mesurées dans KTL 1% et KTL 5% en bord de zone de Brillouin sont reportées sur la figure III.16.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par diffusion neutronique et par spectrométrie Raman, la fréquence du phonon TA en X (à partir du maximum du pic 2TA obtenu en Raman), est aussi représentée. Une barre d'erreur d'environ  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$  doit être affectée aux résultats Raman compte tenu de la contribution des structures de fréquences voisines à celle du pic 2TA et de la largeur de ce pic. Les résultats obtenus par les deux techniques sont en bon accord.

Par comparaison avec nos résultats Raman sur  $KTaO_3$ , nous pouvons constater que l'introduction de lithium dans la matrice de  $KTaO_3$  pur a pour effet de durcir le mode TA, mais

de façon moins importante que dans le cas du mode TO. A 10K, le groupe de neutrons correspondant au mode TA en bord de zone montre l'existence de deux phonons (voir figure III.6.d) dans le cas de KLT 5%.

Ce comportement du mode TA fortement influencé par celui du mode TO<sub>1</sub> peut être attribué à un couplage entre ces deux modes. Cet aspect sera développé plus en détail dans le chapitre V de ce mémoire.

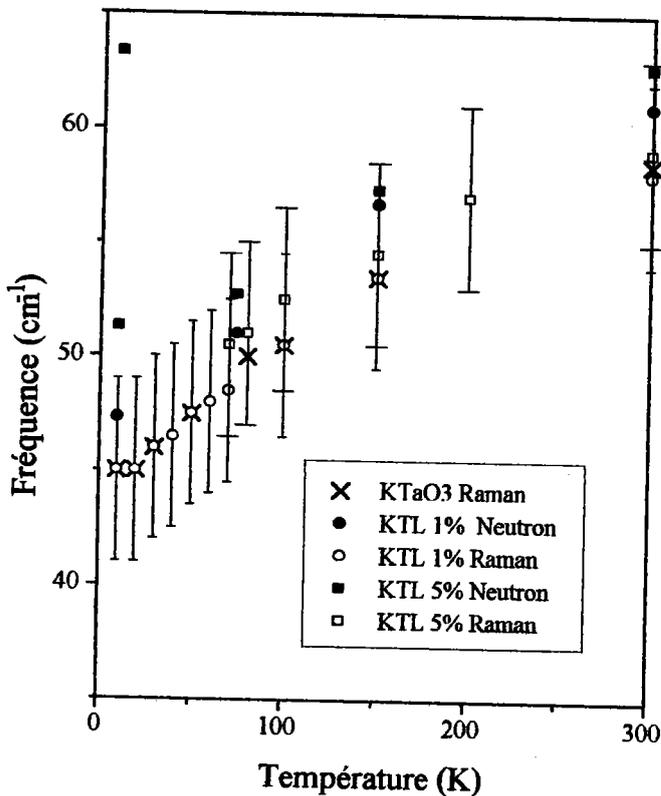


Figure III.16 : Fréquences du phonon TA (en X) en fonction de la température pour KTaO<sub>3</sub> pur, KTL 1% et KTL 5%

#### 4.3.2. Calcul de la constante élastique C<sub>44</sub>

Dans la phase cubique, les pentes des branches TA à faible vecteur d'onde sont connectées à la constante élastique C<sub>44</sub> par la relation suivante :

$$\frac{\Delta\omega}{\Delta q} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} = v_T$$

où  $v_T$  représente la vitesse du son correspondant à l'onde transverse acoustique dans le cristal et  $\rho$  la masse volumique du cristal.

Cette masse volumique  $\rho$  est calculée pour chacune des deux concentrations et à chaque température en utilisant les paramètres de réseau mesurés par rayons X (*Andrews(1985)*)

La vitesse  $v_T$  est calculée à partir de la valeur de la fréquence du mode TA en  $\xi = 0.1$ . Les paramètres de maille ainsi que les valeurs de  $\rho$  et de  $v_T$  obtenues aux différentes températures et pour les deux concentrations sont reportées dans le tableau III.4. Comme  $v_T$  constitue un calcul intermédiaire pour aboutir à  $C_{44}$ , nous indiquons sa valeur avec un grand nombre de chiffres significatifs, bien qu'il soit trop important par rapport à la précision des mesures.

	KTL 1%				KTL 5%			
	$m=4.4454 \cdot 10^{-22}$ g				$m=4.42404 \cdot 10^{-22}$ g			
	a	c	$\rho$	$v_T$	a	c	$\rho$	$v_T$ ( $v_T'$ )
(Å)	(Å)	( $\text{gcm}^{-3}$ )	( $10^3 \text{ms}^{-1}$ )	(Å)	(Å)	( $\text{gcm}^{-3}$ )	( $10^3 \text{ms}^{-1}$ )	
<b>300K</b>	3.9885	c=a	7.0062	3.50988	3.9885	c=a	6.9725	3.62933
<b>150K</b>	3.984	c=a	7.030	3.26688	3.984	c=a	6.9962	3.3864
<b>74K</b>	3.983	c=a	7.0437	3.02708	3.9835	c=a	6.9988	3.307965
<b>31K</b>	.	.	.	.	3.980	3.9855	7.0076	2.3388 (3.1884)
<b>10K</b>	3.983	c=a	7.0437	2.688525	3.980	3.9855	7.0076	.

Tableau III.4 : Paramètres intervenant dans le calcul de  $C_{44}$

Il serait évidemment préférable de procéder au calcul de  $v_T$  avec un vecteur d'onde réduit inférieur à 0.1 mais aucune donnée n'a pu être obtenue dans ce domaine pour le mode TA pour des raisons de contaminations par le pic de Bragg et des caractéristiques du spectromètre utilisé. On affectera donc aux valeurs obtenues pour  $C_{44}$  une barre d'erreur d'environ 10%. Dans le cas de KTL 5%, le mode TA ayant deux composantes à basses températures, deux valeurs sont indiquées à 31K et correspondent à  $C_{44}$  et à  $C_{66}$ .

Pour comparaison, nous avons également reporté les valeurs de  $C_{44}$  obtenues pour  $\text{KTaO}_3$  pur (*Barrett(1968)*), KTL 2.6% (*Höchli et al(1982)*) et KTL 3.4% (*Höchli et al(1991)*).

Les valeurs que nous obtenons sont comparables à celles reportées pour KTL 3.4%. D'autre part, ces valeurs restent à peu près constantes entre 300K et 100K comme dans le cas des valeurs reportées pour  $\text{KTaO}_3$  pur ou KTL 2.6% puis elles subissent des variations à plus basses températures. L'écart entre les différentes valeurs obtenues peut provenir d'une part du fait que nous ne disposons que de mesures à  $q$  trop grand et d'autre part de l'influence du couplage entre les modes TO et TA sur la pente du mode TA aux faibles  $q$ .

Ces résultats sont représentés dans la figure III.17

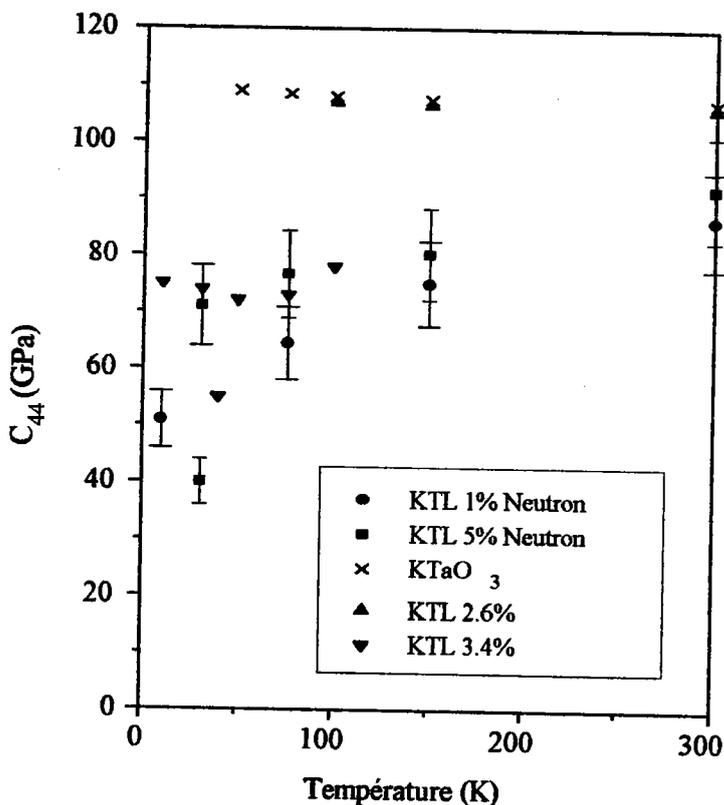


Figure III.17 : Constantes élastiques  $C_{44}$  de KTL 1% et de KTL 5% calculées à partir des courbes de dispersion du mode TA à faibles vecteurs d'onde. On reporte aussi  $C_{44}$  pour  $\text{KTaO}_3$  pur, KTL 2.6% et KTL 3.4% à partir d'informations trouvées dans la littérature.

### III.5. Conclusion

Ces mesures de diffusion neutroniques nous ont permis d'obtenir les courbes de dispersion du mode  $TO_1$  et du mode TA dans la direction [100] de la zone de Brillouin pour les concentrations 1% et 5% entre 300K et 10K.

Ces résultats mettent en évidence des différences importantes avec ceux obtenus dans le cas de  $KTaO_3$  et de KTN. D'une part, le mode  $TO_1$  s'amollit mais de façon moins intense que dans  $KTaO_3$ . D'autre part, l'introduction de Li dans le composé pur provoque un effet contraire à celui observé dans  $KTaO_3$  dopé au Nb : dans KTL, la fréquence du mode  $TO_1$  est supérieure à celle de  $KTaO_3$  pur et augmente d'autant plus que la concentration en Li est élevée.

La forte influence du comportement du mode  $TO_1$  sur celui du mode TA, se traduisant notamment par un amollissement simultané de toute la branche TA avec celui de la branche TO, montre qu'un couplage entre ces deux modes existe. Mais l'amollissement du mode TO étant moins important que dans le cas de KTN, les modes  $TO_1$  et TA semblent moins couplés que dans KTN (*Fontana et al (1993)*). Par ailleurs, l'interaction entre les deux modes ne provoque pas de singularité dans la dispersion du mode TA.

L'équilibrage de l'amortissement du mode TA lorsque la température décroît est moins important dans le cas de KTL 5% que dans celui de KTL 1%. Ce comportement particulier de  $\gamma$  en fonction du vecteur d'onde montre également que ce couplage est d'autant moins intense que la concentration est élevée

La séparation en deux composantes des modes  $TO_1$  et TA à 70K dans KTL 5% est la signature d'une transition de phase et révèle le caractère polydomaine de l'échantillon dans la phase basse température.

La comparaison des résultats de diffusion neutronique en centre de zone de Brillouin et en bord de zone de Brillouin pour les modes  $TO_1$  et TA respectivement avec les mesures obtenues par spectroscopie Raman révèle un bon accord.

La mesure de la pente de la branche TA aux faibles vecteurs d'onde permet une évaluation approximative de la constante élastique  $C_{44}$  dans la phase cubique, conduisant à des valeurs plus faibles que dans le cas de  $KTaO_3$  pur.

Dans le chapitre suivant de ce mémoire, ces résultats seront utilisés pour effectuer des calculs de dynamique cristalline qui permettront de préciser le rôle spécifique du Li sur le caractère non-linéaire du système.

## CHAPITRE IV

### MESURES DE PHOTOCONDUCTIVITE SUR KTaO<sub>3</sub>:Li

A des températures inférieures à 80K, nous avons observé, pour la première fois dans KTL, des photocourants du même ordre de grandeur que dans des semiconducteurs dopés avec des impuretés. Nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats expérimentaux obtenus puis, nous proposons une interprétation de ce phénomène à l'aide d'un modèle tenant compte du déplacement des ions oxygène, premiers voisins des ions Li<sup>+</sup>.

## IV .1.Conditions expérimentales

### IV.1.1. Echantillons étudiés

Ces mesures de photocourant ont été effectuées sur des échantillons de  $\text{KTaO}_3$  pur et de  $\text{KTaO}_3$  dopé au niobium (KTN), au sodium (KTNa) et au lithium (KTL). Ces échantillons sont de même provenance et sont donc élaborés suivant la même technique que ceux utilisés pour les mesures de spectrométrie Raman. Le tableau suivant (Tableau IV.1.) résume les différentes concentrations étudiées ainsi que les dimensions des cristaux correspondants.

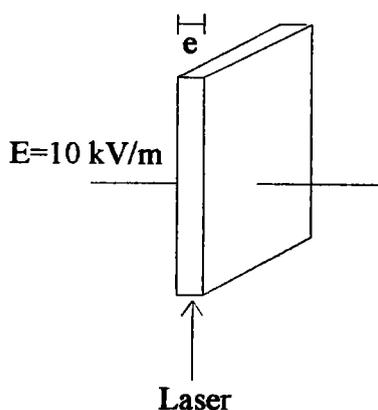
CRISTAL	Longueur L (mm)	Largeur l (mm)	Epaisseur e (mm)
$\text{KTaO}_3$	3.33	3.06	1.06
KTNa 16%	5.4	2.14	1.06
KTNb 5%	4.5	1.1	0.7
KTL 1%	7.1	6.5	1
KTL 1.6%	5.7	2.3	1
KTL 2.6%	5.25	4.8	0.8
KTL 3%	4.7	3.2	0.9
KTL 5%	3.5	2.3	2

Tableau IV.1.: Concentrations et dimensions des cristaux étudiés

### IV.1.2. Conditions de mesure

La source excitatrice utilisée est un laser d'Argon avec une longueur d'onde de  $5145\text{\AA}$  soit une énergie de  $2.4\text{eV}$  et avec une puissance maximale de  $400\text{mW}$  (à la sortie du laser soit environ le quart sur l'échantillon en raison des pertes sur les différents prismes du montage et sur les fenêtres du cryostat).

Comme l'indique le schéma suivant, le champ électrique est appliqué perpendiculairement à la direction de la lumière excitatrice, entre deux électrodes d'argent. La distance entre les électrodes correspond à l'épaisseur  $e$  mentionnée dans le tableau précédent.



Il faut noter que, quel que soit l'échantillon étudié,  $e$  correspond à la plus petite dimension du cristal. Des électrodes de 3 nm de chrome et 50nm d'or ont également été appliquées sur le cristal KTL 5%.

Les échantillons sont placés, comme pour les mesures de spectrométrie Raman, dans un cryostat "Air Product Displex" contrôlé par une régulation de température automatique. Ils peuvent y être refroidis de la température ambiante jusqu'à 10K.

Les photocourants sont mesurés avec un multimètre Keithley permettant de détecter des intensités supérieures à  $0.1 \mu\text{A}$ .

## IV.2. Résultats expérimentaux

### IV.2.1. Influence du dopant sur la photoconductivité

Des champs électriques de  $10\text{kV/m}$  à  $700\text{kV/m}$  ont été appliqués sur  $\text{KTaO}_3$  pur. Mais, même avec ces champs très élevés, aucun photocourant détectable par le multimètre précédemment cité (donc avec des valeurs inférieures à  $0.1 \mu\text{A}$ ) n'a pu être observé avec ce cristal. De même, aucun photocourant n'a pu être détecté avec  $\text{KTNa}$  et  $\text{KTN}$  en appliquant des champs électriques de  $10\text{kV/m}$  et de  $30\text{kV/m}$ .

Au contraire, des intensités de photocourant ont pu être détectées pour les cristaux dopés au lithium, en appliquant des champs compris entre  $10\text{kV/m}$  et  $300\text{kV/m}$ . Seul l'échantillon KTL 1% n'a pas permis de mettre en évidence un photocourant mais ces mesures ont été faites avec une puissance laser de seulement 200 mW compte tenu de problèmes techniques et sont donc difficilement comparables avec les mesures effectuées sur les autres concentrations avec une puissance de 400mW

## **IV.2.2. Influence du procédé de refroidissement des échantillons sur le photocourant dans KTL**

Lors des premières mesures de photocourant que nous avons effectuées sur les différents échantillons de KTL, aucune attention particulière n'a été portée sur le vécu de l'échantillon, c'est-à-dire par exemple sur la procédure de refroidissement ou sur la séquence des différentes mesures. Ces premières mesures ont permis de conclure à l'existence d'un photocourant dans KTL mais n'ont pas conduit à des valeurs reproductibles et comparables car l'histoire de l'échantillon joue un rôle primordial sur les intensités obtenues.

A titre d'exemple, on peut voir sur la figure IV.1. les intensités de photocourant  $I_{ph}$  obtenues sur le cristal KTL 2.6% en fonction de la température. Le champ électrique appliqué est de 10kV/m. La courbe (a) montre les valeurs de  $I_{ph}$  obtenues lors d'un lent refroidissement de l'échantillon de 300K à 10K sous champ et sous illumination. Immédiatement après ce refroidissement, l'échantillon a été chauffé de 10K à 300K puis refroidi à nouveau de 300K à 10K. Les valeurs de  $I_{ph}$  obtenues sont reportées dans les courbes (b) et (c) respectivement. Les valeurs mesurées pendant le premier et le second refroidissement sont nettement différentes. Des mesures similaires effectuées sur d'autres concentrations en lithium ont mis en évidence des phénomènes de même nature.

Une seconde série de mesures a donc été effectuée selon des procédés plus rigoureux et systématiques afin d'exclure les effets liés aux phénomènes de mémoire des échantillons et de pouvoir comparer entre elles les différentes mesures effectuées.

Au début de chaque série de mesures, l'échantillon a été "revirginisé", c'est-à-dire n'a subi aucun champ électrique ni illumination laser depuis plusieurs heures. Ensuite, l'échantillon est refroidi lentement : sa température est amenée de 300K à 100K en une heure puis de 100K à 10K en deux heures environ.

Le tableau suivant (Tableau IV.2.) présente les différents procédés de refroidissement utilisés. FC (Field Cooling), ZFC (Zero Field Cooling) et HFC (High Field Cooling) signifient respectivement que le refroidissement est effectué sous champ électrique de 10kV/m, sans champ électrique et sous champ électrique élevé de 300kV/m. Laser et Noir correspondent respectivement à un refroidissement avec et sans illumination.

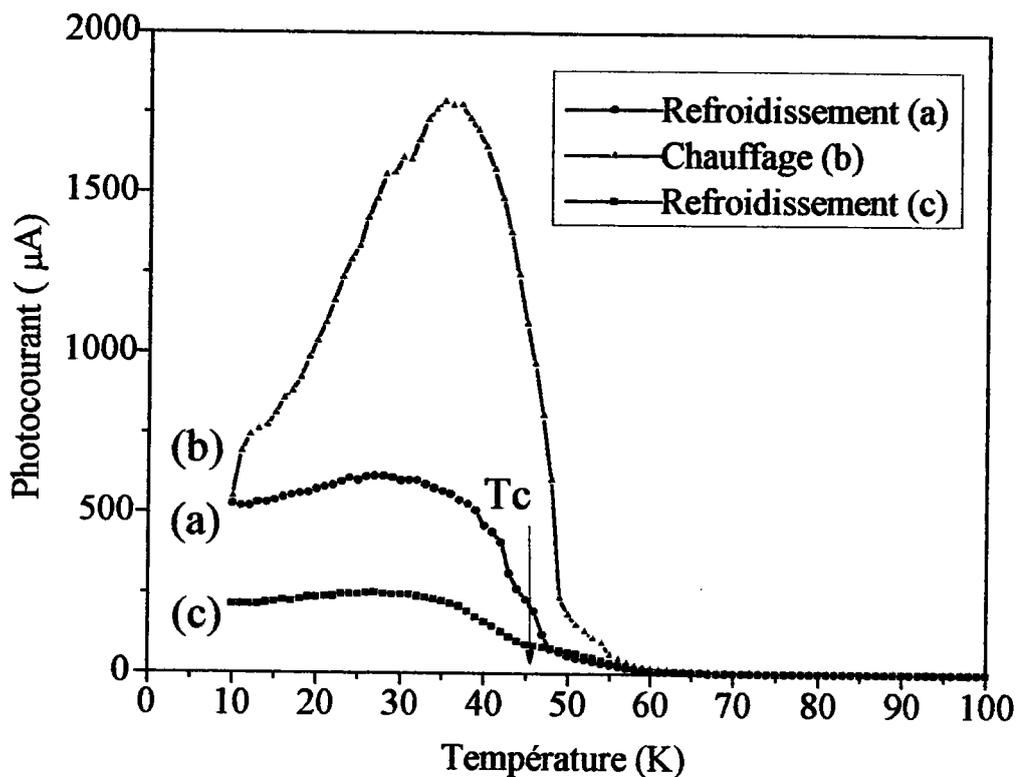


Figure IV.1 : Intensités du photocourant en fonction de la température dans KTL 2.6% lors du refroidissement (a), du chauffage (b) et d'un second refroidissement (c). Le champ appliqué est de 10kV/m.

<b>300K</b>	PROCEDURE (1) : FC + LASER
	PROCEDURE (2) : ZFC + NOIR
	PROCEDURE (3) : ZFC + LASER
	PROCEDURE (4) : FC + NOIR
	PROCEDURE (5) : HFC + NOIR
<b>CRISTAL VIERGE</b>	

Tableau IV.2. : Différents procédés de refroidissement (1) à (5) des échantillons.

### **IV.2.3. Dépendance temporelle du photocourant**

Afin d'étudier l'évolution temporelle du photocourant, nous avons enregistré à l'aide d'une table traçante les variations de l'intensité de photocourant en fonction du temps. La figure IV.2 indique les valeurs de  $I_{ph}$  obtenues immédiatement après application de la lumière laser dans KTL 2.6% à 30K et pour différentes tensions appliquées. Bien que le régime transitoire soit différent avec un champ électrique de 10kV/m de celui obtenu avec un champ de 20 ou 30kV/m, le photocourant tend systématiquement vers une valeur stable après quelques minutes. Pour toutes les intensités indiquées dans la suite de ce chapitre, c'est de cette valeur obtenue "après stabilisation" dont nous tiendrons compte. Nous appliquerons systématiquement un même champ de 10kV/m, de façon à opérer avec le même type de régime transitoire.

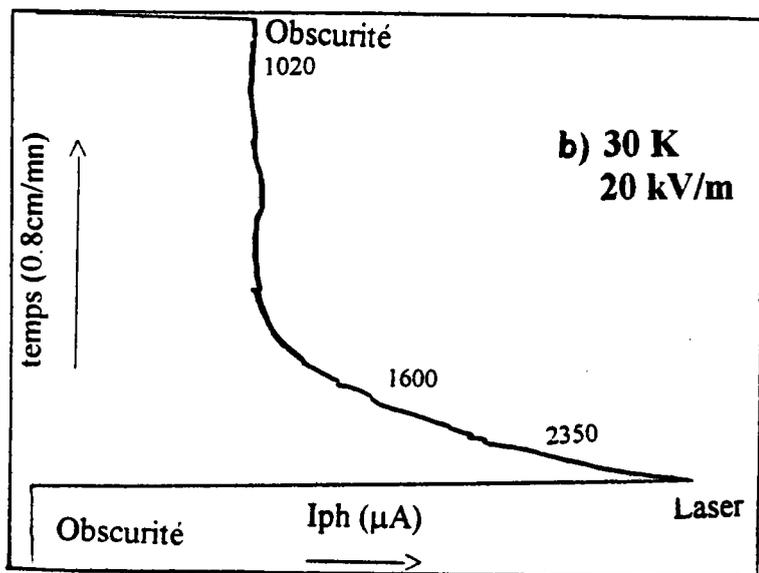
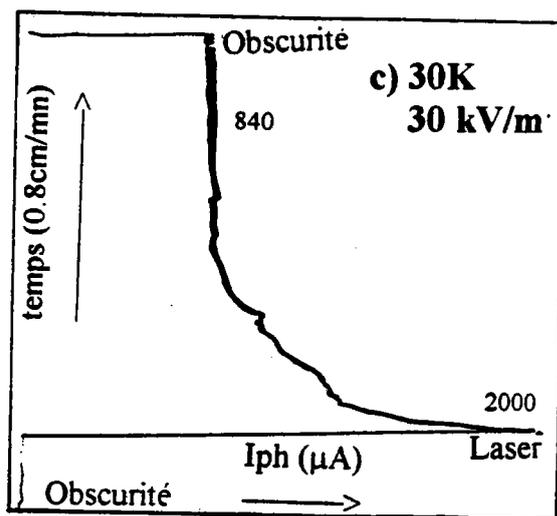
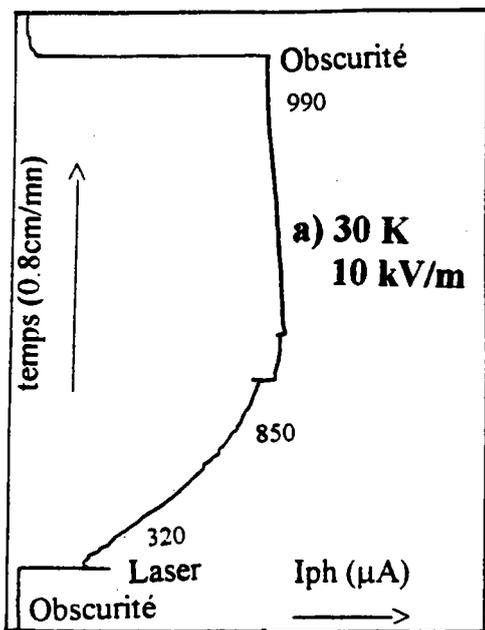
Il n'est néanmoins pas exclu qu'après un temps beaucoup plus long, de l'ordre de quelques heures, le photocourant tende vers une valeur différente, surtout dans le cas des faibles concentrations en Li où les phénomènes de transition vitreuse sont longs à s'établir.

La figure IV.2. montre également que l'intensité de photocourant n'est pas proportionnelle au champ électrique appliqué entre les électrodes, les valeurs obtenues après stabilisation étant à peu près identiques pour les différentes tensions alors que les phénomènes transitoires dépendent du champ appliqué.

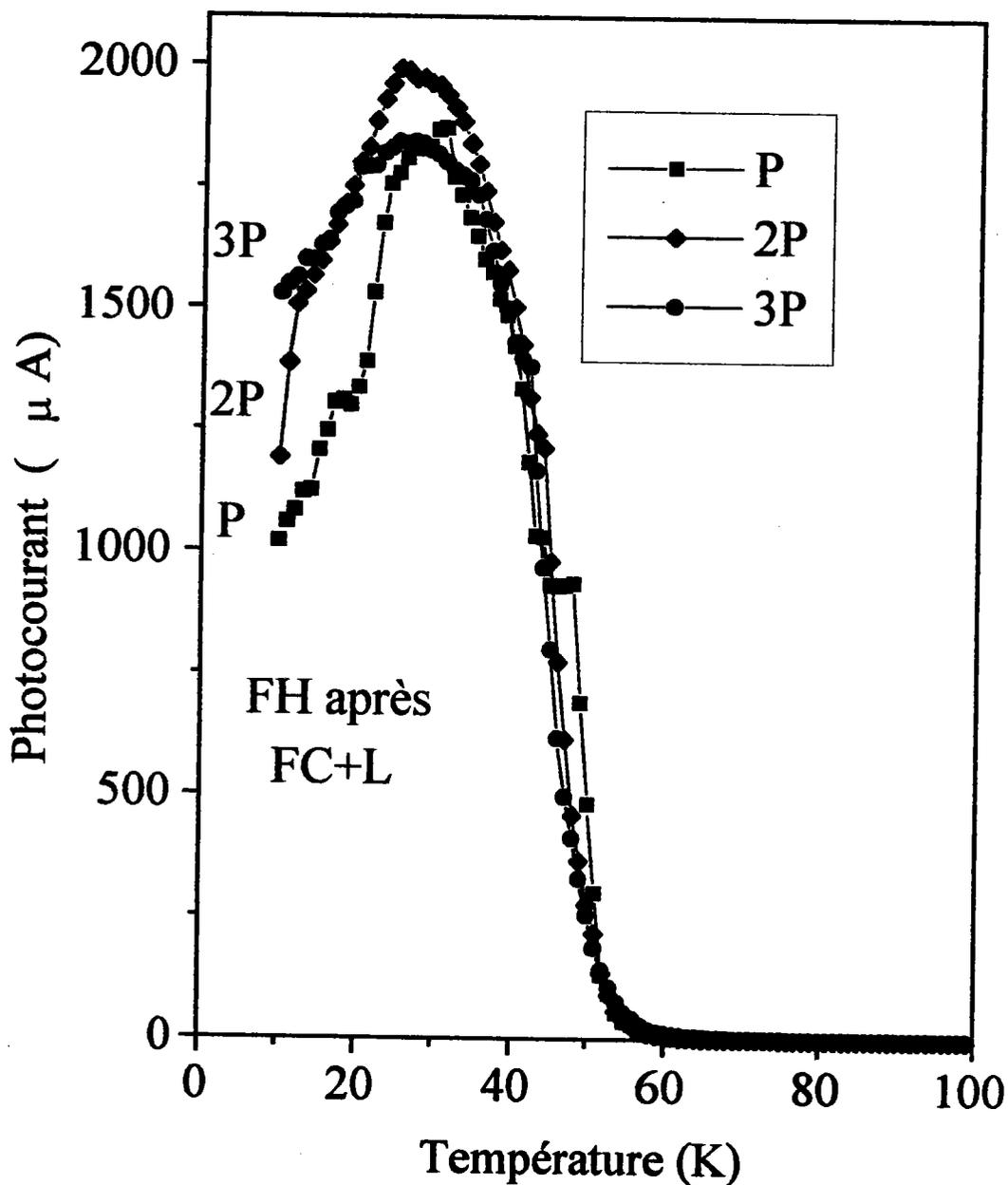
### **IV.2.4. Influence de la puissance laser sur la photoconductivité**

L'influence de la puissance de la lumière laser incidente a été testée sur l'échantillon KTL 2.6%. Les intensités de photocourant obtenues à 10K, avec un champ électrique de 10kV/m et différentes valeurs de puissance laser ont été comparées. Pour chacune des différentes puissances laser successivement utilisées, c'est-à-dire 200mW, 250mW, 300mW, 350mW et 400mW (à la sortie du laser), et pour une procédure donnée, l'intensité de photocourant obtenue après stabilisation est à peu près identique.

Dans la figure IV.3, nous avons reporté une série de mesures effectuées sur KTL 2.6% lors du chauffage après refroidissement sous champ et sous illumination (procédure (1)). Les différentes puissances laser utilisées sont égales à P, 2P et 3P avec  $P \approx 50mW$  (sur l'échantillon). Ces résultats montrent que la dépendance en température du photocourant est du même type pour ces trois puissances et que les valeurs atteintes ne sont clairement pas proportionnelles à la puissance de l'illumination.



**Figure IV.2 :** Evolution de l'intensité de photocourant en fonction du temps immédiatement après l'illumination, dans le cas de KTL 2.6%, à 30K et pour des champs électriques de 10kV/m (a), 20kV/m (b) et 30kV/m (c). La vitesse de déroulement du papier indiquée en ordonnée est calculée par rapport à la taille de cette figure.



**Figure IV.3. :** Comparaison de la dépendance en température du photocourant dans KTL 2.6% pendant le chauffage sous champ électrique de 10kV/m et après refroidissement selon le procédé (1) indiqué dans le tableau IV.2, pour différentes puissances laser P, 2P et 3P.

## **IV.2.5. Dépendance en température du photocourant**

Les figures IV.4. à IV.8. représentent la dépendance en température de l'intensité de photocourant pour les échantillons KTL 1.6%, 2.6% et 5% sur lesquels la procédure de mesure systématique précédemment décrite a été appliquée. Les valeurs indiquées sont celles obtenues après stabilisation, pendant le chauffage de 10K à 100K sous champ et sous illumination, le refroidissement ayant été effectué selon un des procédés (1) à (5) mentionnés dans le tableau IV.2. Les figures IV.4. à IV.6. permettent la comparaison entre les différents procédés de refroidissement. Pour chacune des concentrations étudiées, les intensités obtenues après un refroidissement sous champ et sous illumination sont plus grandes que celles mesurées avec les autres procédés. Deux types de comportement sont à distinguer : d'une part, dans KTL 1.6%, l'intensité  $I_{ph}$  reste constante lorsqu'on chauffe l'échantillon de 10K à 30K puis diminue lentement jusqu'à 70K pour atteindre une valeur inférieure à  $0.1\mu A$  à cette température ; d'autre part, on remarque dans KTL 2.6% et KTL 5% une augmentation du photocourant entre 10K et une température dépendant du procédé de refroidissement puis une brusque diminution après cette température. Les figures IV.7. et IV.8. montrent qu'une grande différence entre les valeurs obtenues pour les différentes concentrations de Li existe. Les valeurs les plus importantes sont obtenues pour KTL 2.6%. Ceci montre que le photocourant n'est pas une fonction croissante de la concentration en Li.

Tous ces résultats présentent un point commun de grande importance : le photocourant n'atteint des valeurs supérieures à  $0.1 \mu A$  qu'à basses températures et plus précisément à des températures inférieures à 80K.

## **IV.2.6. Résultats obtenus avec un autre type d'électrodes**

Afin de tester l'influence des électrodes sur les manifestations de photoconductivité, le photocourant obtenu dans KTL 5% a également été mesuré en appliquant un autre type d'électrodes Au-Cr. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.9. Par comparaison des résultats obtenus lors du premier procédé de refroidissement, nous pouvons constater que  $I_{ph}$  a à peu près les mêmes valeurs que celles obtenues avec les électrodes d'argent. Par contre le procédé de refroidissement (3) conduit à une valeur maximale du photocourant environ 4 fois plus faible qu'avec les électrodes d'argent. Néanmoins, il est difficile de comparer les intensités relatives obtenues avec ces deux types d'électrodes car il a été impossible d'utiliser la même puissance laser dans les deux cas, compte tenu de problèmes techniques : 400mW pour l'échantillon avec des électrodes d'argent et 150mW pour l'échantillon avec les électrodes Au-Cr. De plus, il n'est pas exclu que l'injection d'électrons par les électrodes ainsi que des effets de charges d'espace, dépendant tous deux de la nature des électrodes, influencent les résultats obtenus. Mais il reste certain que l'existence de ces courants est due à l'illumination et dépend

courants est due à l'illumination et dépend principalement du matériau. Par la suite, nous traiterons uniquement les données obtenues avec les échantillons recouverts d'électrodes d'argent.

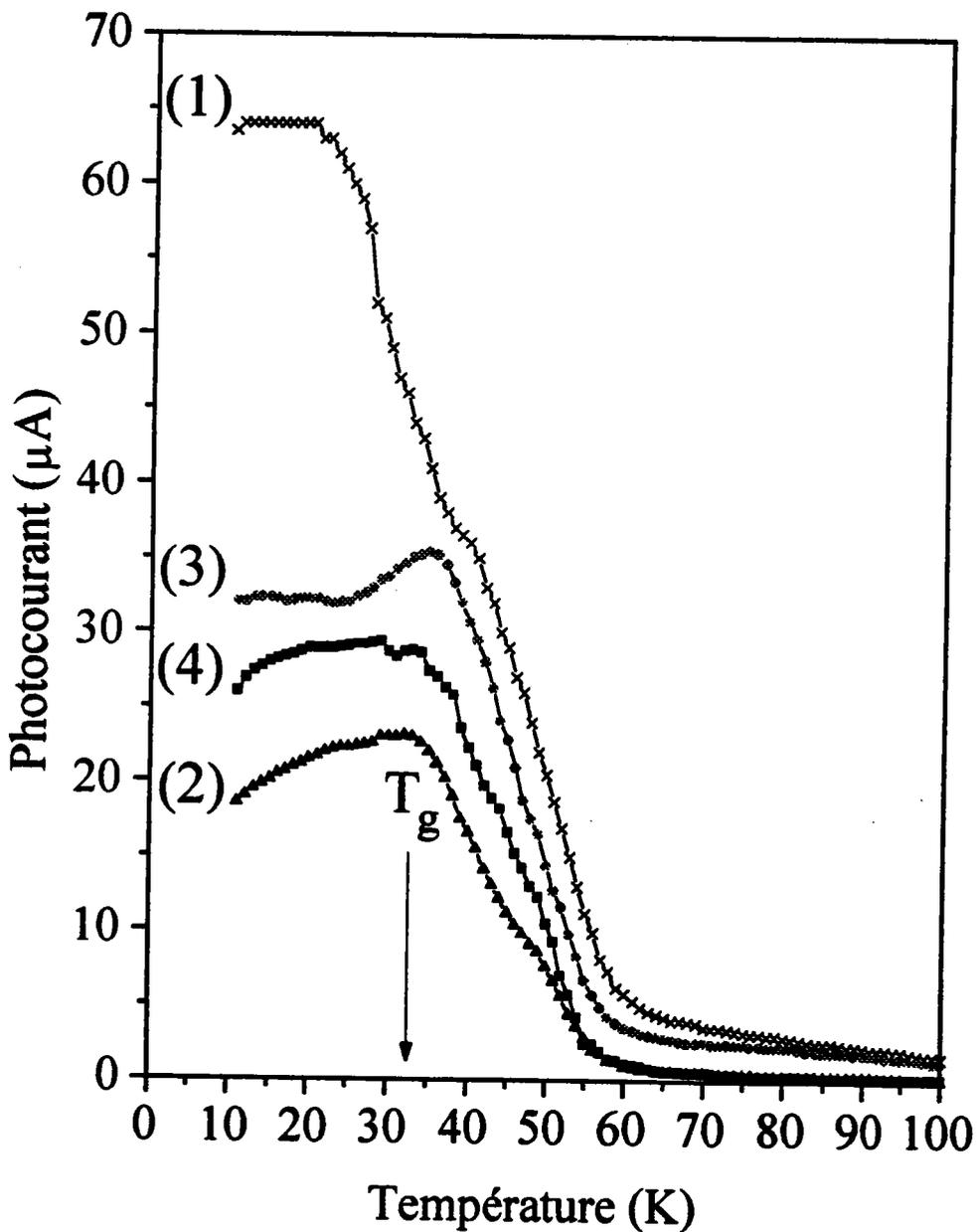


Figure IV.4. : Dépendance en température du photocourant dans KTL 1.6% pendant le chauffage sous champ électrique de 10kV/m et après refroidissement selon les procédés (1) à (4) indiqués dans le tableau IV.2. La puissance à la sortie du laser est de 400mW

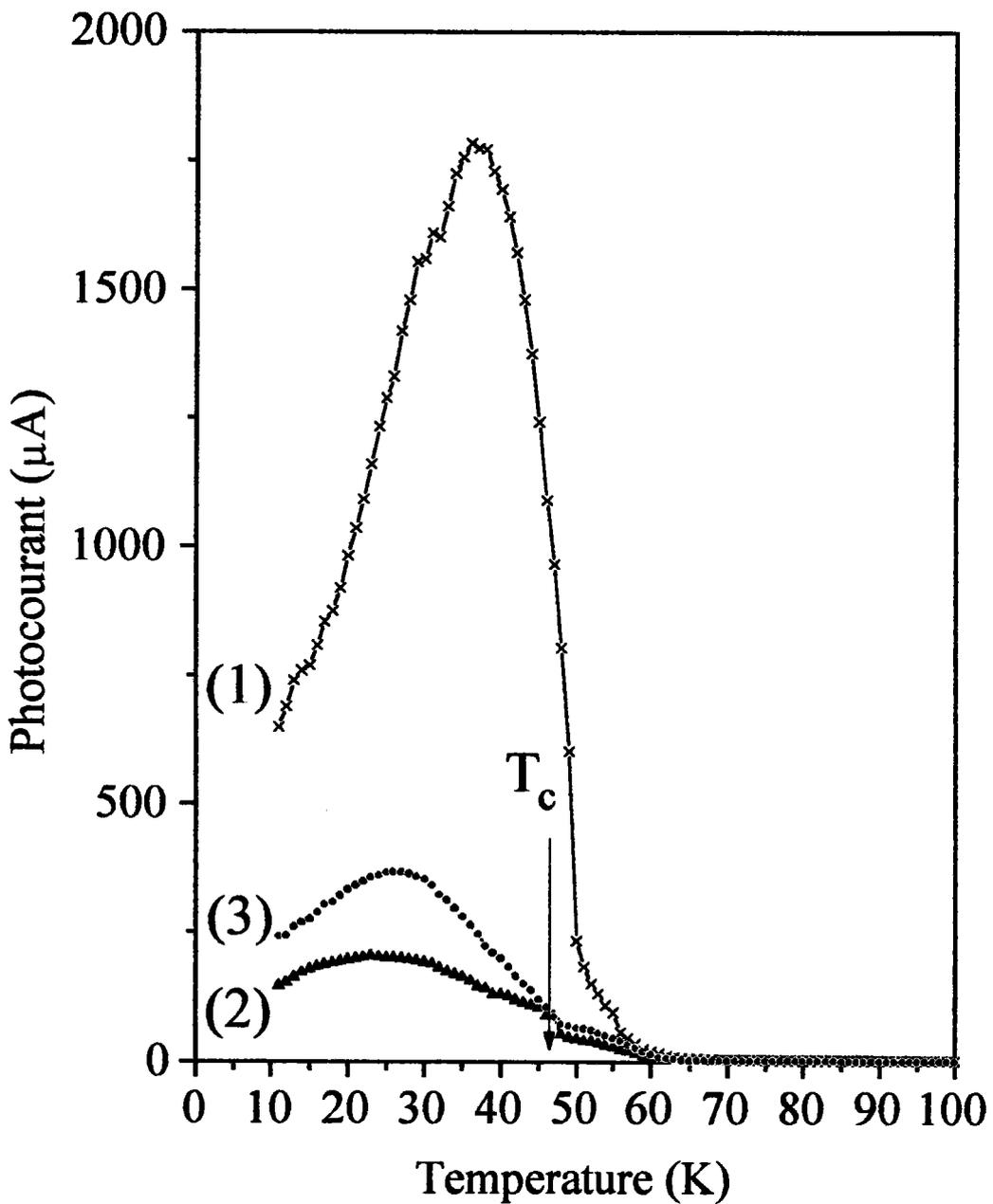
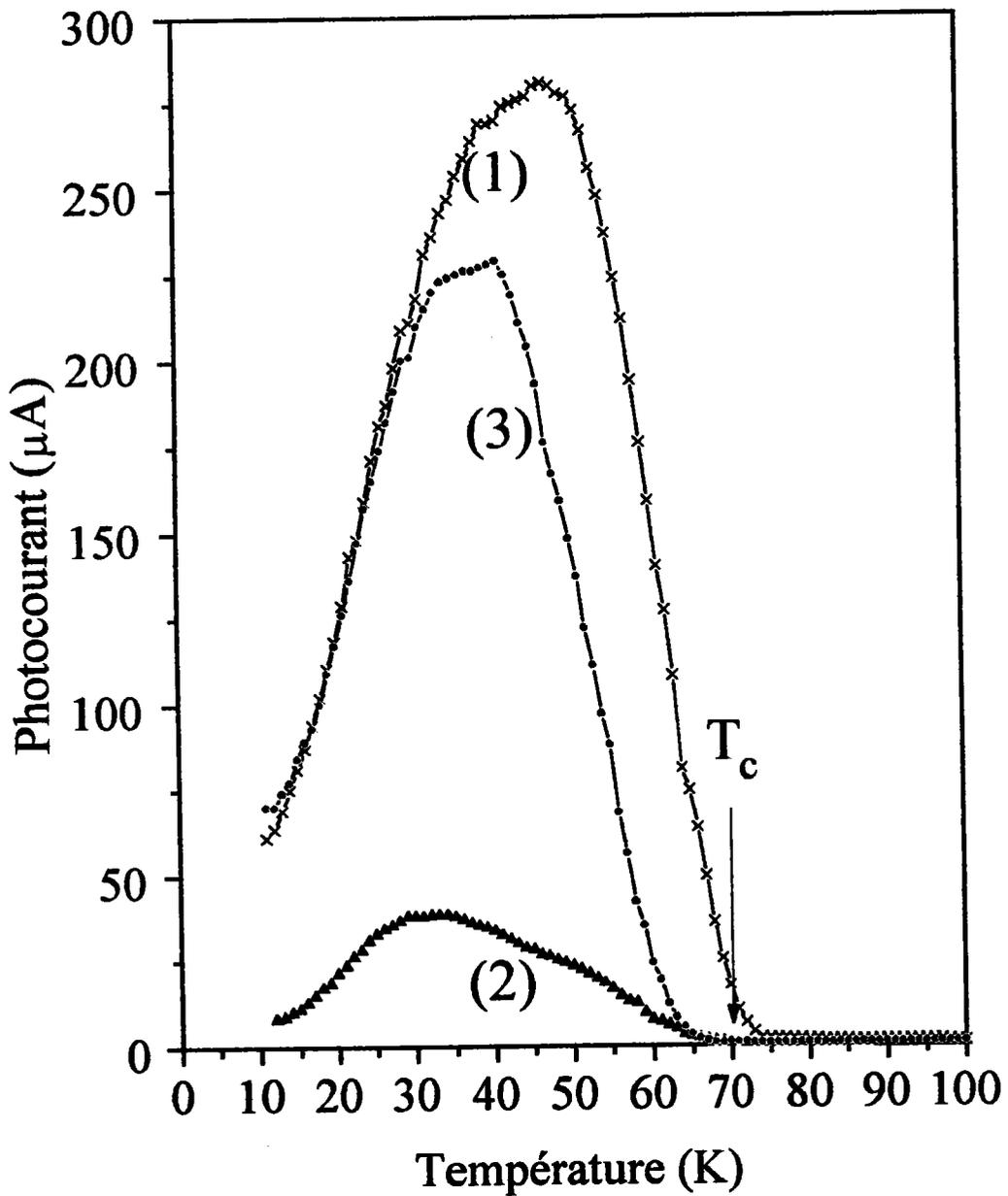


Figure IV.5. : Dépendance en température du photocourant dans KTL 2.6% pendant le chauffage sous champ électrique de 10kV/m et après refroidissement selon les procédés (1) à (3) indiqués dans le tableau IV.2. La puissance à la sortie du laser est de 400mW.



**Figure IV.6. :** Dépendance en température du photocourant dans KTL 5% pendant le chauffage sous champ électrique de 10kV/m et après refroidissement selon les procédés (1) à (3) indiqués dans le tableau IV.2. La puissance à la sortie du laser est de 400mW.

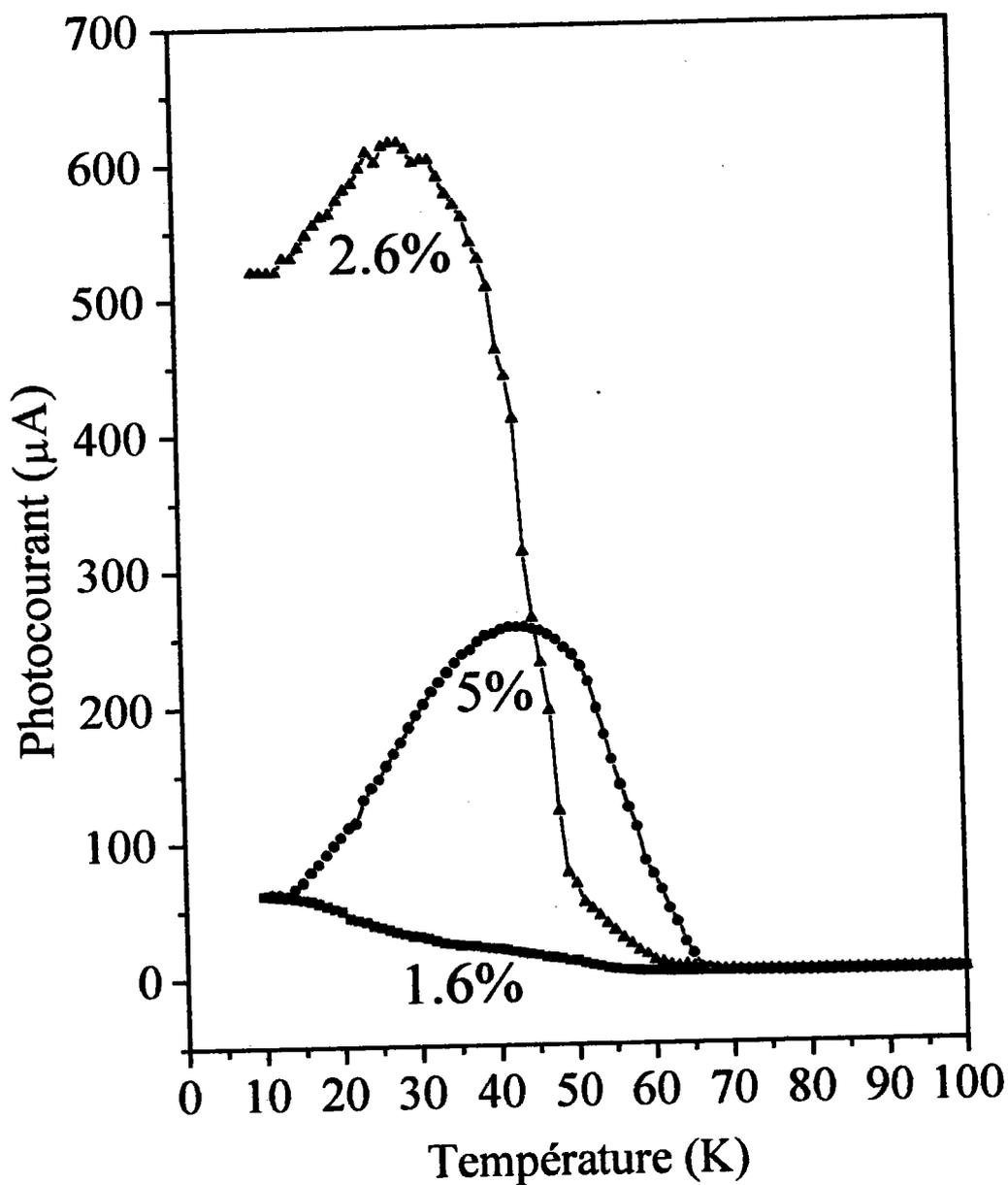
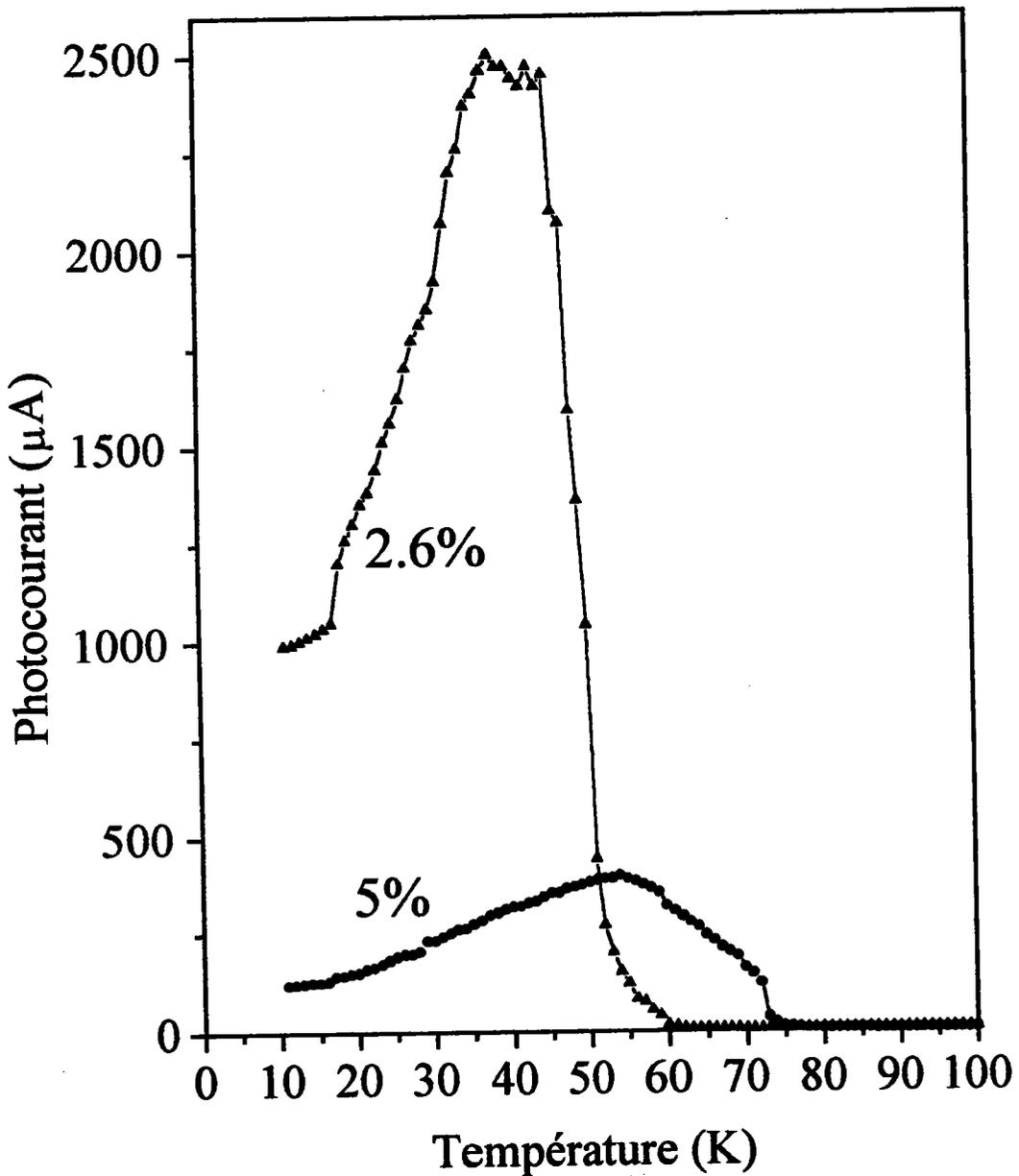


Figure IV.7. : Comparaison de la dépendance en température du photocourant dans KTL 1.6%, 2.6% et 5% pendant le chauffage sous champ électrique de 10kV/m et après le procédé de refroidissement (1) mentionné dans le tableau IV.2. La puissance à la sortie du laser est de 400mW.



**Figure IV.8. :** Comparaison de la dépendance en température du photocourant dans KTL 2.6% et 5% pendant le chauffage sous champ électrique de 10kV/m et après le procédé de refroidissement (5) mentionné dans le tableau IV.2. La puissance à la sortie du laser est de 400mW

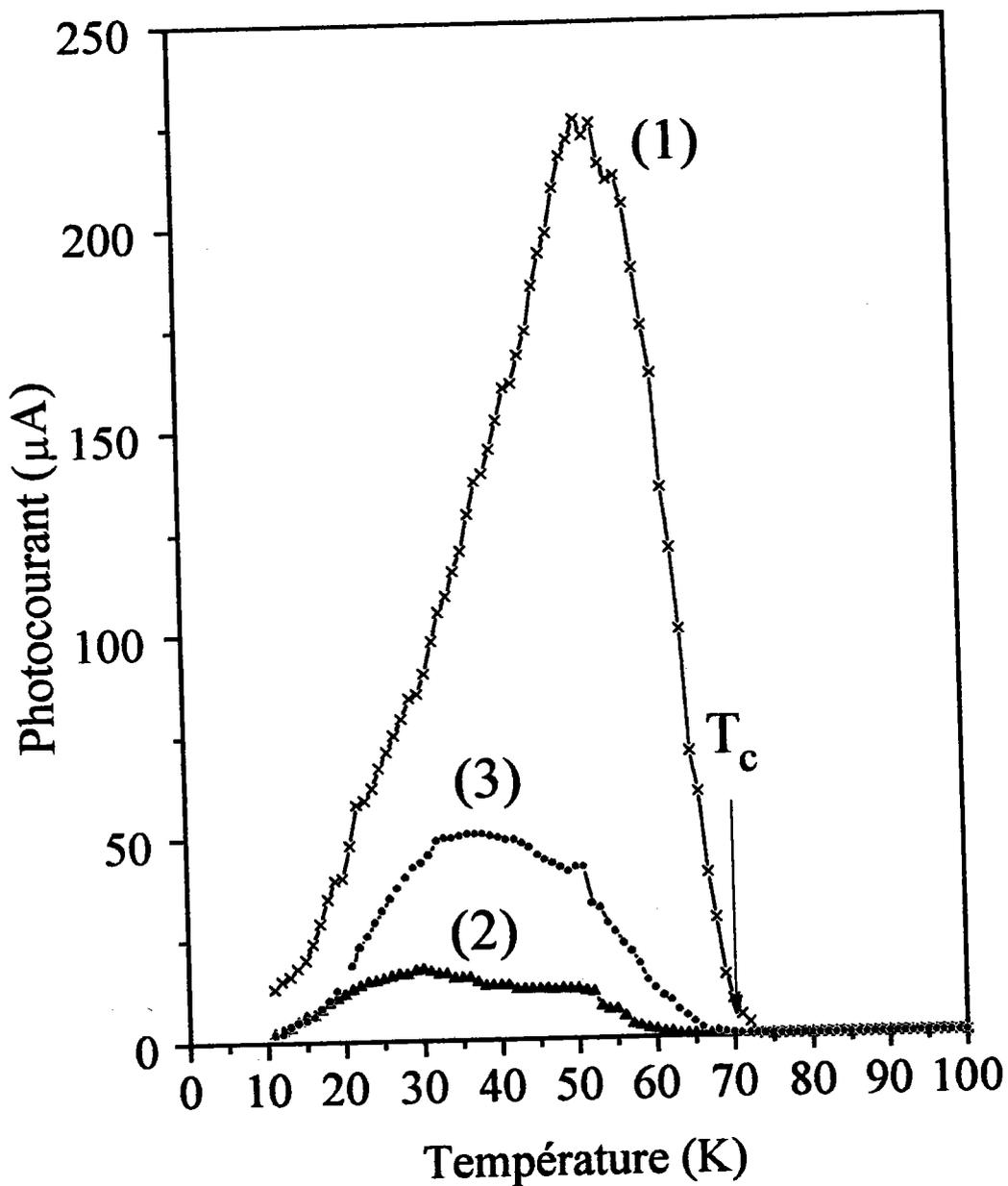


Figure IV.9. : Dépendance en température du photocourant dans KTL 5% avec des électrodes Au-Cr pendant le chauffage sous champ électrique de 10kV/m et après refroidissement selon les procédés (1) à (3) indiqués dans le tableau IV.2. La puissance à la sortie du laser est de 150mW.

### IV.3. Explication du photocourant dans KTL par un modèle de structure électronique

#### IV.3.1. Caractéristiques communes du photocourant dans KTL

Les figures IV.1. à IV.9. montrent que les intensités de photoconductivité  $I_{ph}$  sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans les semi-conducteurs conventionnels contenant des impuretés (Ryvkin (1964)).

Dans la famille des perovskites  $ABO_3$ , il est connu que la partie supérieure de la bande de valence est principalement construite par les états p des atomes d'oxygène alors que la partie inférieure de la bande de conduction est constituée par les états d de l'atome B (Mattheiss (1972), Wolfram et Ellialtioglu (1982), Harrison (1980) ). Les atomes A ne contribuent donc pas à la valeur  $\Delta E$  du gap de la bande interdite. Nous pouvons, par conséquent, supposer que la valeur de  $\Delta E$  dans KTL ( avec une concentration en Li comprise entre 1.6% et 5% ) est du même ordre que celle dans  $KTaO_3$  pur. La valeur de  $\Delta E$  dans  $KTaO_3$  pur est de 3.5eV (Yamaichi et al (1987) ) ou de 3.79eV ( Neumann et al (1992) ). Dans les deux cas, l'énergie de la lumière laser ( $E=2.4eV$ ) utilisée lors de nos expériences est insuffisante pour produire une transition de la bande de valence vers la bande de conduction.

Les phénomènes de photoconductivité observés sont donc nécessairement liés à une ionisation d'impuretés par la lumière excitatrice et correspondent donc à une photoconductivité par impuretés.

Cette interprétation est confirmée par nos données expérimentales. En effet, le photocourant peut généralement être exprimé de la façon suivante :

$$I_{ph} = \sigma E$$

où E représente le champ électrique appliqué et  $\sigma$  la conductivité.

$\sigma$  s'écrit :

$$\sigma = K\beta I_{las}^\alpha (\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p) \quad (IV.1.)$$

où :

- K est le coefficient d'absorption

- $\beta$  est l'efficacité quantique

- $I_{las}$  est l'intensité laser

- $\tau_{n/p}$  et  $\mu_{n/p}$  sont respectivement la durée de vie et la mobilité des électrons (/trous)

Lorsque  $\alpha=1$ , la dépendance de la conductivité avec  $I_{\text{las}}$  est linéaire. C'est le cas lorsque les transitions se font de bande à bande. Par contre, lorsque ce sont des impuretés qui permettent les transitions grâce aux niveaux intermédiaires qu'elles créent dans la bande interdite, la conductivité n'est plus une fonction linéaire de  $I_{\text{las}}$  (*Ryvkin (1964), Fridkin (1979)*)

Nos mesures ont montré que  $I_{\text{ph}}$  est quasiment indépendant de  $I_{\text{las}}$  (voir paragraphe IV.2.4.). Nous sommes donc dans le cas où  $\alpha \ll 1$  ce qui confirme l'hypothèse d'une conduction par niveaux d'impuretés.

## **IV.3.2. Calcul des niveaux d'impuretés de l'ion $\text{O}^{2-}$ introduits par la distorsion du réseau**

### **3.2.1. Modèle de distorsion du réseau cristallin**

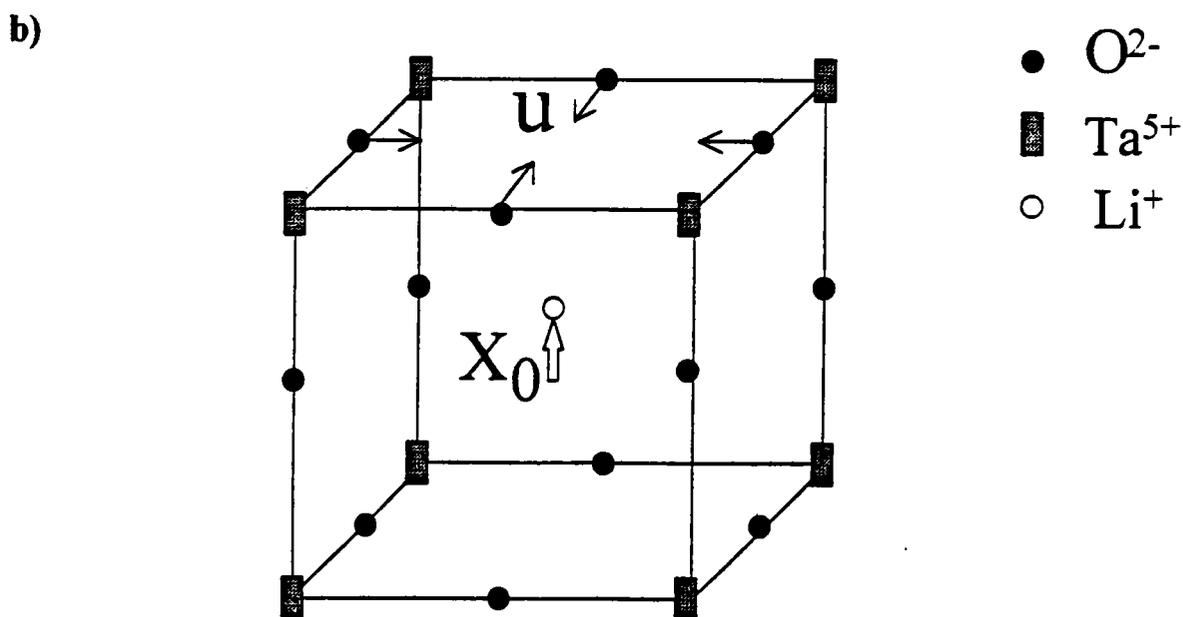
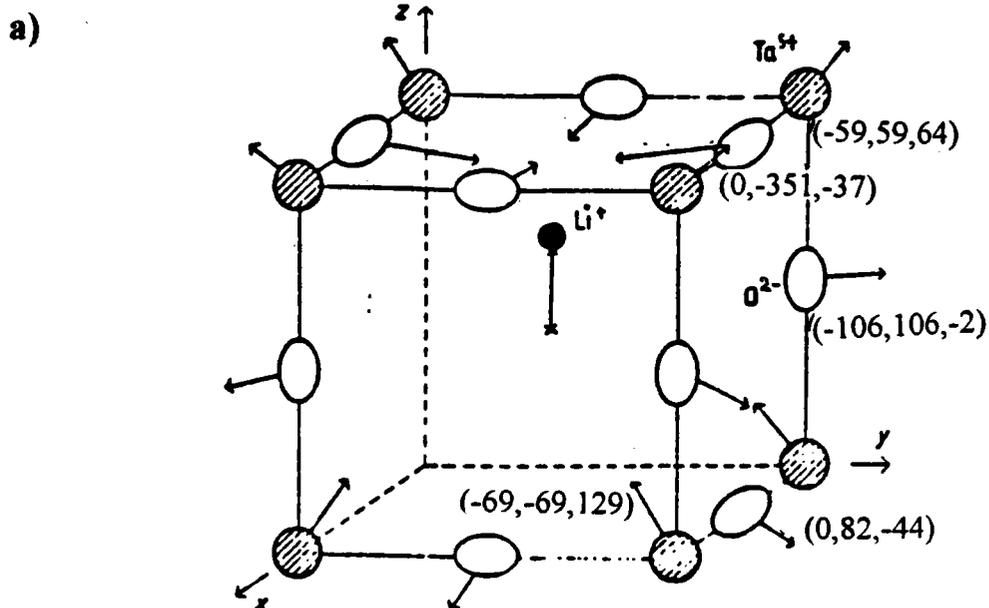
Dans cette section, nous allons procéder au calcul de la structure électronique dans KTL tout en gardant en mémoire que l'apparition de porteurs ainsi que leur durée de vie  $\tau$  sont fortement dépendantes de la structure électronique des impuretés dans la bande interdite.

Aucune donnée concernant la structure électronique de KTL n'existant à ce jour, nous allons utiliser ici des résultats obtenus sur  $\text{KTaO}_3$  pur. Dans KTL, on sait que le fort déplacement des ions  $\text{Li}^+$  par rapport aux ions  $\text{K}^+$  auxquels ils se substituent est un facteur déterminant pour les propriétés physiques de ce système (*Höchli et al (1990), Vugmeister et Glinchuk (1990)*).

Ce décentrage des ions  $\text{Li}^+$  produit une distorsion du réseau qui l'entoure, surtout au niveau des atomes premiers voisins (*Glinchuk (1981) et al, Stachiotti et Migoni (1990)*). La figure IV.10.a) illustre les déplacements des ions voisins de  $\text{Li}^+$  calculés par *Stachiotti et Migoni (1990)*. Il est clair que les ions sont déplacés de telle sorte que le moment dipolaire du défaut dans la direction z est renforcé.

Pour rendre compte de cet effet, nous avons utilisé un modèle très simplifié dans lequel on ne considère que l'influence des quatre oxygènes plus proches voisins de  $\text{Li}^+$ . Les oxygènes sont supposés se déplacer dans un plan TaO perpendiculaire au moment dipolaire du lithium.

Le schéma correspondant à cette hypothèse simplificatrice est présenté dans la figure IV.10.b).



**Figure IV.10 :** Partie a) : Schéma des déplacements des ions  $\text{Li}^+$  et des ions voisins  $\text{Ta}^{5+}$  et  $\text{O}^{2-}$  d'après Stachiotti et Migoni (1990). Le déplacement du  $\text{Li}^+$  est représenté à l'échelle du paramètre de maille  $a$  et les autres déplacements sont à une échelle dix fois supérieure. Les valeurs indiquées sont en unité  $10^{-4}a$ .

Partie b) : Schéma simplifié utilisé dans nos calculs.

### 3.2.2. Calcul du niveau d'impuretés O<sup>2-</sup>

A partir de cette hypothèse, nous allons procéder au calcul de l'énergie du niveau apparaissant sur O<sup>2-</sup> à cause de l'introduction de l'impureté décentrée (appelé par la suite niveau d'impureté O<sup>2-</sup>)

Considérons un hamiltonien incluant des niveaux d'énergie des ions O<sup>2-</sup> et Ta<sup>5+</sup> tenant compte du saut entre les différents états électroniques. L'hamiltonien total du système peut alors s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{H}_{pd} + \hat{H}_{pp}$$

où  $\hat{H}_{pd}$  et  $\hat{H}_{pp}$  tiennent compte respectivement du saut entre les premiers voisins (p-d) et les seconds voisins (p-p).  $\hat{H}_{pp}$  peut être traité comme une perturbation.

Un tel modèle a été utilisé avec succès pour décrire des expériences optiques et une photoémission aux rayons X dans des cristaux idéaux de structure pérovskite ( *Wolfram et Ellialtioglu (1982), Harrison (1980)* ). Dans ce modèle, la bande de conduction est formée par des états antiliants d'hybridation p-d et la bande de valence par des états liants p-d et non-liants p. Une bande presque plate d'états non-liants p<sub>π</sub> d'oxygène est située en haut de la bande de valence. Cet état n'interagit pas avec les états d de Ta.

Afin de considérer la possibilité d'apparition de niveaux d'impuretés dans la bande interdite résultant des déplacements atomiques autour du Li, nous devons simplifier le modèle conformément à la simplification de distorsion représentée sur la figure IV.10.b). Nous considérons le réseau carré d'atomes d'oxygène avec une liaison p<sub>π</sub> dans l'orbitale plane de chaque atome. Nous tenons compte de deux états dans la cellule unitaire caractérisés par les fonctions d'onde  $|x, \bar{n}\rangle$  et  $|y, \bar{n}\rangle$  où  $\bar{n}$  est vecteur de la cellule unitaire. L'Hamiltonien  $\hat{H}_{pp}$  s'exprime de la façon suivante :

$$\hat{H}_{pp} = \frac{1}{2} E_0 \sum_{\bar{n}, \bar{a}} \left\{ |x, \bar{n}\rangle \left( -\langle y, \bar{n} | + \langle y, \bar{n} + \bar{a}_y | + \langle y, \bar{n} - \bar{a}_x | - \langle y, \bar{n} + \bar{a}_y - \bar{a}_x | \right) + \text{c.c.} \right\}$$

- où
- $\bar{a}_x$  et  $\bar{a}_y$  sont les vecteurs du réseau dans les directions x et y respectivement
  - $E_0 = (V_{pp\pi} - V_{pp\sigma})$  est la moitié de la largeur de la bande non liante p<sub>π</sub>

Les  $V_{ppm}$  sont les paramètres standards de Slater Koster, estimé d'après *Wolfram et Ellialtioglu (1982)*

La fonction d'onde de l'état non-liant p<sub>π</sub> appartenant à la représentation irréductible B<sub>2g</sub> du groupe ponctuel D<sub>4h</sub> s'écrit :

$$|B_{2g}\rangle = \frac{1}{2}(|x, \bar{0}\rangle - |x, \bar{0} + \bar{a}_x\rangle + |y, \bar{0} + \bar{a}_y\rangle - |y, \bar{0}\rangle)$$

où  $\bar{a}_x$  et  $\bar{a}_y$  représentent des vecteurs du réseau dans les directions x et y respectivement.

Son énergie peut être calculée par  $\varepsilon = \langle B_{2g} | H_{pp} | B_{2g} \rangle = E_0$

Quand le déplacement des atomes est tel que celui décrit dans la figure IV.9.b), les paramètres  $V_{ppm}$  varient en  $R^{-2}$ , R étant la distance entre les ions (*Wolfram et Ellialtoglu (1982), Harrison (1980)*), il en résulte une augmentation de l'énergie  $\varepsilon$  de  $\delta\varepsilon$  telle que :

$$\delta\varepsilon = 2E_0 \frac{u}{d} \left( 1 + \frac{3u}{2d} \right) > 0$$

où •  $d = \frac{\|\bar{a}_x\|}{2}$

• u est le déplacement de l'ion oxygène

Dans une seconde étape, considérons l'interaction des 4 oxygènes avec le reste du réseau d'oxygènes ; le déplacement de ces 4 ions oxygènes provoque un changement des éléments non diagonaux de la matrice de  $H_{pp}$  de la valeur :

$$\delta t = E_0 u / d$$

Dans les expressions de  $\delta\varepsilon$  et  $\delta t$ , nous avons intentionnellement oublié les contributions proportionnelles à  $(u/d)^n$  avec  $n > 2$

La perturbation étant de nature localisée, seuls ces deux éléments de matrice sont impliqués dans la solution de l'équation de Dyson, utilisant les fonctions de Green du système. Le niveau d'impureté dans la bande interdite apparaît comme le pôle isolé de la fonction de Green suivante :

$$G(z) = \frac{1}{z - E_0 - \delta\varepsilon - \left[ \left( 1 - \frac{\delta t}{E_0} \right) (z - E_0 - g^{-1}) \right]}$$

Dans cette dernière équation, g représente la fonction de Green non perturbée dans un modèle quasi bidimensionnel, permettant une description correcte de la structure électronique des perovskites.

En raison du caractère bidimensionnel de la bande, on peut approximer la densité d'états projetée sur  $|B_{2g}\rangle$  par une fonction plane comme :

$$\rho(E)=1/2E_0 \quad \text{pour } 0 < E < 2E_0$$

et

$$\rho(E)=0 \quad \text{ailleurs}$$

soit:

$$g(z) = \frac{1}{2E_0} \int_0^{2E_0} \frac{dE}{z-E} = \frac{1}{2E_0} \ln \left| \frac{z}{z-2E_0} \right|$$

pour  $z$  se trouvant dans la bande interdite.

Le pôle isolé de  $G$  correspondant à un niveau d'impureté dans la bande interdite apparaît à l'énergie :

$$e = 2E_0 + \Delta > 0$$

En supposant que  $\Delta/E_0 \ll 1$ , l'énergie locale du niveau d'impureté  $O^{2-}$  peut être calculée et s'exprime sous la forme :

$$\Delta = 2E_0 \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{d}{u} - 1 \right)^2 \right] \quad (\text{IV.3.})$$

Dans le cas de clusters isolés, c'est à dire en négligeant le terme entre crochets dans l'équation IV.3., la position du niveau d'impureté serait :

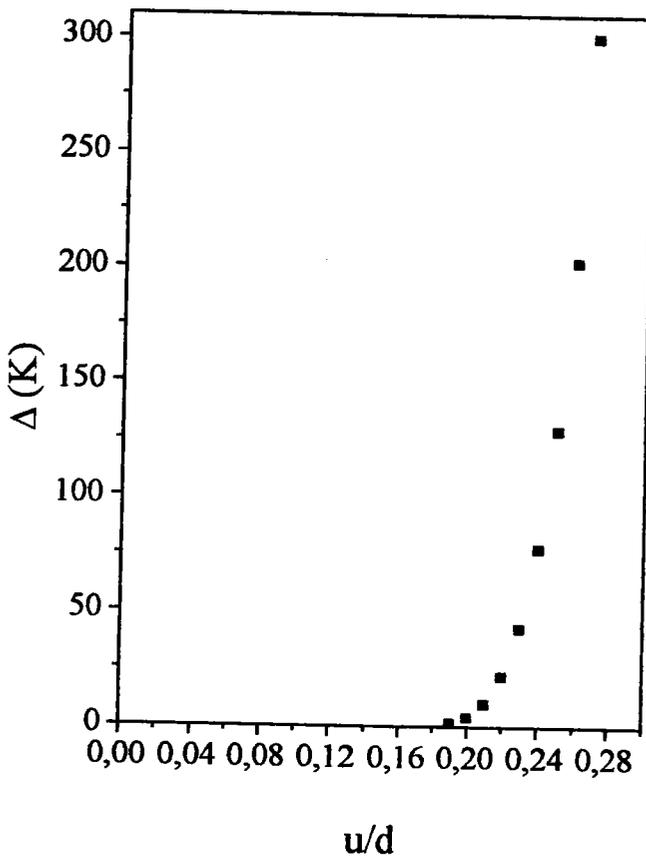
$$e_{\text{isol cluster}} = E_0 + \delta\epsilon$$

Ce niveau serait situé dans la bande de valence de la structure électronique du cristal. Il est en outre évident que la dépendance en  $u/d$  de  $\delta\epsilon$  n'a rien à voir avec celle de  $\Delta$ .

### 3.2.3. Conséquences et analyses

Compte tenu du fait que KTL peut être considéré comme un semiconducteur avec un gap important, son niveau de Fermi doit être au milieu de la bande interdite. Donc, notre niveau local est occupé et appartient aux ions  $O^{2-}$ . L'expression de  $\Delta$  montre que la position de ce niveau local dépend fortement du déplacement  $u$  de l'ion oxygène.

Cette forte dépendance est illustrée sur la figure IV.11 où  $\Delta$  est représenté en fonction de  $u/d$ .



**Figure IV.11 :** Variation de  $\Delta$  avec  $u/d$  ( $1eV=11605K$ )

Nous pouvons supposer que  $u$  est beaucoup plus grand dans KTL que dans KTNa ou KTN compte tenu de la grande différence entre les valeurs  $X_O$  du décentrage dans ces trois composés : le déplacement de l'ion  $Li^+$  par rapport à l'ion  $K^+$  est d'environ  $1.2\text{\AA}$  alors que dans le cas du sodium et du niobium  $X_O$  n'est respectivement égal qu'à environ  $0.04\text{\AA}$  et  $0.15\text{\AA}$  (*Vugmeister et Glinchuk (1990)*). Habituellement, comme le montrent les calculs de Stachiotti et Migoni (voir figure IV.9.a)), le déplacement  $u$  de l'ion oxygène est plusieurs fois plus faible que le déplacement des ions impureté. On peut donc supposer que  $u_{KTL} \approx 0.2d$ ,  $u_{KTN} \approx 0.05d$  et  $u_{KTNa} \approx 0.01d$ . Dans KTL et KTNa,  $Li^+$  et  $Na^+$  se substituent à  $K^+$  et se déplacent dans la même direction  $\langle 100 \rangle$  alors que dans KTN, les ions  $Nb^{5+}$  se substituent aux  $Ta^{5+}$  avec un décentrage dans la direction  $\langle 111 \rangle$ . La géométrie des déplacements des atomes d'oxygène voisins sera donc différente dans KTN de celle observée dans KTL ou KTNa. Mais le rapport  $u/X_O$  devrait être approximativement le même quelle que soit la géométrie. (voir

par exemple le cas de KCl avec une géométrie  $\langle 111 \rangle$  des ions  $\text{Li}^+$  étudiée par *Glinchuk et al (1981)*).

A partir de l'expression de  $\Delta$  et de ces valeurs de  $u$ , on voit que le niveau local est très superficiel dans KTN et KTNa ( $2|E_0| \sim 1\text{eV}$  (*Harrison(1980)*)) et ne peut être occupé par les trous à aucune température. Ce niveau est donc incapable d'influencer en tant que tel la photoconductivité. Au contraire, l'expression précédente montre que la position du niveau local de l'impureté  $\text{O}^{2-}$  au dessus du haut de la bande de valence dans KTL se trouve entre 50K et 100K pour des valeurs de  $u$  comprises entre 0.2325 et 0.2449 qui sont donc raisonnables.

A  $T > 100\text{K}$ , ce niveau est vide et son influence sur la photoconductivité n'est donc essentielle qu'à  $T < 100\text{K}$ . De tels niveaux peu profonds, situés près du haut de la bande de valence, peuvent être considérés comme des centres de capture, tels qu'il en existe dans les semiconducteurs où ils augmentent la photoconductivité (*Ryvkin (1964)*)

### IV.3.3. Modèle des niveaux d'impuretés dans la bande interdite

Des mesures ESR effectuées récemment (*Pechenyi et al (sous presse)*) montrent que des centres  $\text{Fe}^{3+}$  existent dans  $\text{KTaO}_3$  pur comme dans KTL. Des expériences d'analyse spectrochimique sur  $\text{KTaO}_3$  mettent également en évidence la présence de ces ions fer (*Wemple (1965)*). Ces ions  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent se substituer aux ions  $\text{K}^+$  ou aux ions  $\text{Ta}^{5+}$  et seront respectivement désignés  $\text{Fe}^{3+}(\text{K})$  ou  $\text{Fe}^{3+}(\text{Ta})$  (*Glinchuk et Bykov (1992)*). Le rayon ionique des ions  $\text{Fe}^{3+}$  étant environ égal à la moitié de celui des ions  $\text{K}^+$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}(\text{K})$  peuvent également se déplacer dans la direction  $\langle 001 \rangle$ . Les ions  $\text{O}^{2-}$  plus proches voisins se déplacent alors vers l'axe  $[001]$ . Les ions décentrés  $\text{Fe}^{3+}(\text{K})$  ont donc un environnement local avec une géométrie similaire à celle des ions  $\text{Li}^+$ . Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  subissent par conséquent un champ cristallin de symétrie cubique ( $\text{Fe}_c^{3+}(\text{K})$ ) ainsi qu'une contribution axiale ( $\text{Fe}_{ax}^{3+}(\text{K})$ ).

Le déplacement  $u$  des atomes d'oxygène a été estimé à  $0.3\text{\AA}$  grâce au calcul de la constante du champ cristallin vu par les ions  $\text{Fe}_{ax}^{3+}(\text{K})$  (*Zhou Yi-Yang (1990)*). On considère que les charges excédentaires dans  $\text{Fe}_{ax}^{3+}(\text{K})$  sont compensées par les oxygènes interstitiels (*Bykov et al (1983)*). Cette valeur de  $u$  étant proche de celle supposée pour KTL dans la partie IV.3.2., on peut en conclure que le niveau  $\text{O}^{2-}$  mis en évidence dans KTL existe également dans  $\text{KTaO}_3$  pur. Néanmoins, les ions  $\text{Li}^+$  étant plus nombreux que les ions  $\text{Fe}^{3+}(\text{K})$ , la concentration de ce niveau local d'oxygène sera beaucoup plus grande dans KTL que dans  $\text{KTaO}_3$  pur.

La figure IV.12. modélise la répartition des niveaux d'impuretés valable dans KTL comme dans  $\text{KTaO}_3$  pur. Les positions relatives des niveaux  $\text{Fe}^{3+}(\text{K})$  et  $\text{Fe}^{3+}(\text{Ta})$ , respectivement chargés (+2) et (-2), sont supposées être analogues dans KTL à celles dans  $\text{SrTiO}_3$  (Morin et Oliver (1973)).

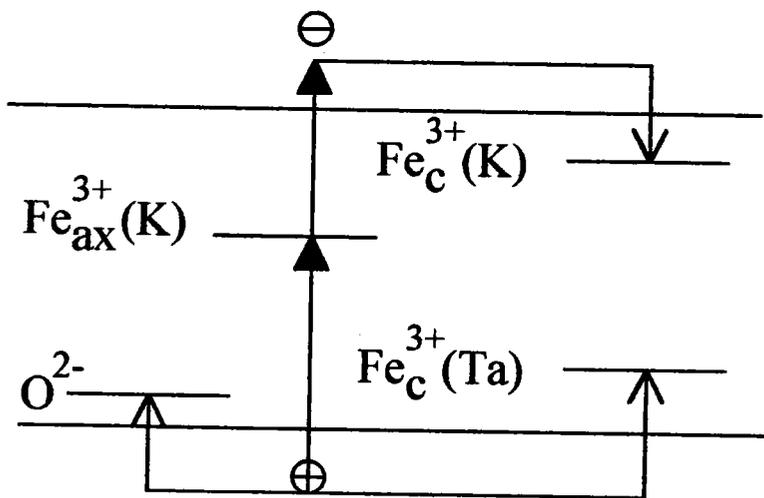


Figure IV.12 : Schéma des niveaux électroniques des impuretés dans la bande interdite de KTL.

Le mécanisme hypothétique permettant la conduction est le suivant : la lumière, même avec une faible puissance, induit des transitions électroniques de la bande de valence vers le niveau d'énergie correspondant aux ions  $\text{Fe}_{\text{ax}}^{3+}(\text{K})$  puis vers la bande de conduction. Il y a ainsi apparition de trous et d'électrons dans la bande de valence et de conduction respectivement. A basse température ( $T < 100\text{K}$ ), ces trous sont immédiatement capturés par les niveaux électroniques peu profonds des ions  $\text{O}^{2-}$  ou par les niveaux des ions  $\text{Fe}_c^{3+}(\text{Ta})$  chargés négativement. La conduction est donc de type n. Il est d'autre part probable que les électrons soient capturés par les niveaux des ions  $\text{Fe}_c^{3+}(\text{K})$  chargés positivement.

Ce modèle offre aussi la possibilité d'expliquer les phénomènes de photoluminescence et de photoconductivité de type n observés dans  $\text{KTaO}_3$  pur à basse température (Yamaichi et al (1987 et 1988)). Dans ce schéma, les niveaux peu profonds d'oxygène jouent un rôle crucial dans la photoconductivité de  $\text{KTaO}_3$  non dopé ou de KTL et aussi dans la photoluminescence observée dans  $\text{KTaO}_3$ . La modification de l'émission du bleu au jaune lors d'une augmentation de température de 40K à 100K avait été connectée à l'excitation thermique des trous vers ces niveaux. Ceci confirme fortement la faible valeur trouvée pour  $\Delta$  (entre 50 et 100K) et indique que ce niveau peu profond doit être celui de l'ion oxygène. Comme cela l'a déjà été supposé,

les niveaux électroniques des ions  $Fe_c^{3+}(K)$  et  $Fe_c^{3+}(Ta)$  pourraient aussi être impliqués dans la luminescence bleue et jaune observée par Yamaichi et al. Ces niveaux devaient se trouver respectivement à 2.6eV et 0.4eV du haut de la bande de valence.

#### IV.3.4. Dépendance en température du photocourant

Dans l'expression de  $\sigma$  (Equation IV.1.), la contribution des trous peut être négligée puisque la conduction est essentiellement de type n.  $I_{ph}$  peut donc s'exprimer en fonction de la mobilité  $\mu_n$  et de la durée de vie  $\tau_n$  des électrons de la façon suivante :

$$I_{ph}(T) = K\mu_n(T)\tau_n(T)$$

où K est un facteur de proportionnalité.

Comme mentionné précédemment, les électrons peuvent être capturés par les ions  $Fe_c^{3+}(K)$  chargés positivement. Comme les centres chargés attirent les porteurs par interaction coulombienne, ils doivent avoir les plus grandes sections efficaces.

Ces porteurs seront capturés si l'énergie d'interaction est supérieure à l'énergie thermique soit :

$$e^2/r\epsilon \geq k_B T$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique et r est le rayon des centres chargés

Pour de tels centres, la section efficace de capture est donc :

$$S = \pi r^2 = \pi (e^2 / k_B T \epsilon)^2$$

Si la densité de centres de capture est égale à N, le temps de vie peut être écrit sous la forme :

$$\tau = (NvS)^{-1}$$

où  $v = (2k_B T/m)^{1/2}$  est la vitesse thermique des porteurs.

La durée de vie des porteurs peut donc être représentée sous une forme proche de celle donnée par Fridkin (1979).

$$\tau(T) = A\epsilon^2(T)^{3/2} \tag{IV.4.}$$

avec :

$$A = \frac{m^{1/2} k_B^{3/2}}{N\sqrt{2\pi}e^4}$$

Le même modèle a été utilisé par Fridkin (1979) pour expliquer la dépendance en température du photocourant dans SrTiO<sub>3</sub>

Si on suppose que, au moins pour  $x < 0.05$  dans  $K_{1-x}Li_xTaO_3$ ,  $\mu_n(T) \propto 1/T^3$  ce qui est caractéristique de la mobilité des perovskites (*Ohi et al (1977)*), on déduit des expressions de  $\sigma$  (Equation IV.1.) et de  $\Delta$  (Equation IV.4.) que :

$$I_{ph}(T) \propto \varepsilon^2(T)T^{-3/2} \quad (IV.5)$$

Dans KTL, la constante diélectrique dépend fortement de la concentration en lithium (*Höchli et al (1990)*). Pour les fortes concentrations en Li ( $x > 0.04$ ), une phase ferroélectrique avec un ordre longue portée apparaît à  $T \leq T_c$  et  $\varepsilon(T=T_c)$  atteint une valeur maximale. Pour les concentrations intermédiaires, les particularités mentionnées ci-dessus peuvent coexister. De plus, on sait (*Fridkin(1979)*) que la température de transition est plus basse sous illumination. Dans BaTiO<sub>3</sub>, on sait par exemple que ce décalage vers les basses températures  $\Delta T$  est de l'ordre de 10K. Dans des ferroélectriques désordonnés comme KTL, il faut s'attendre à une valeur supérieure de  $\Delta T$ , compte tenu de l'interaction dipôle-dipôle indirecte par l'intermédiaire des porteurs (*Glinchuk et Kondakova (1992)*). Cette interaction de signe aléatoire doit désordonner le système et augmenter  $T_c$ .

Il serait évidemment souhaitable d'avoir des données complémentaires sur la constante diélectrique et la dépendance de la mobilité avec la température, le champ électrique et les différents procédés de refroidissement. Cela permettrait d'utiliser l'équation IV.5 pour une explication plus complète des phénomènes de photoconductivité dans KTL.

Malheureusement, il n'existe que quelques données sur  $\varepsilon(T,E)$  et rien n'a été mesuré sous illumination. Nous allons néanmoins analyser nos résultats expérimentaux de photoconductivité sur la base de ces quelques données.

## IV.4. Analyse des valeurs du photocourant observées dans KTL

### IV.4.1. Température d'apparition du photocourant

Pour tous les échantillons de KTL étudiés, le photocourant est détecté à partir de 80K environ.

Nous avons montré précédemment que cette température correspond à l'énergie du niveau peu profond  $\Delta$ . A  $T < 80K$ , ce niveau capture les trous, évitant la recombinaison électrons-trous

et permettant l'observation de photocourants de type n. Compte tenu du grand nombre de ces niveaux, la photoconductivité dans KTL est observable même avec une illumination laser de faible puissance (200–400mW) et d'énergie inférieure à celle de la bande interdite via le processus expliqué précédemment.

Dans  $\text{KTaO}_3$ , KTN et  $\text{KTNa}$ , il n'est pas possible d'observer un photocourant dans ces conditions expérimentales car le nombre de centres accepteurs  $\text{O}^{2-}$  est beaucoup plus faible à cause des faibles valeurs de  $u$  (voir figure IV.12.). La photoconductivité est alors empêchée par la forte recombinaison électrons-trous.

D'après Yamaichi et al (1987,1988), on peut observer dans  $\text{KTaO}_3$  pur un photocourant du même ordre de grandeur que dans KTL avec une illumination dont l'énergie est comprise entre 3.5eV et 5eV. Cela pourrait alors provenir d'une forte transition bande à bande, résultant d'un très grand nombre de paires électrons-trous induites par cette illumination.

Dans KTN et  $\text{KTNa}$ , il devrait être possible d'observer le même type de photoconductivité dans des conditions expérimentales similaires à celles de Yamaichi et al, d'autant plus que les centres accepteurs  $\text{O}^{2-}$  sont connus pour augmenter fortement la photoconductivité induite par excitation des électrons de bande à bande (Ryvkin(1964)).

#### **IV.4.2. Dépendance en température et en champ électrique du photocourant**

Dans la mesure où nous ne disposons pas des valeurs de la susceptibilité diélectrique statique et de la mobilité électronique dans KTL mesurées notamment dans des conditions expérimentales semblables aux nôtres, il n'est pas possible d'appliquer les équations IV.1. et IV.5. pour interpréter quantitativement nos résultats de photocourant.

Seules des comparaisons qualitatives sont donc possibles.

A titre de comparaison, la figure IV.13. représente des mesures de polarisation induite dans KTL 1.6% pendant le chauffage, sous champ électrique de 30 kV/m et après un refroidissement sous champ (FC) ou sans champ (ZFC) (Torre(1987)).

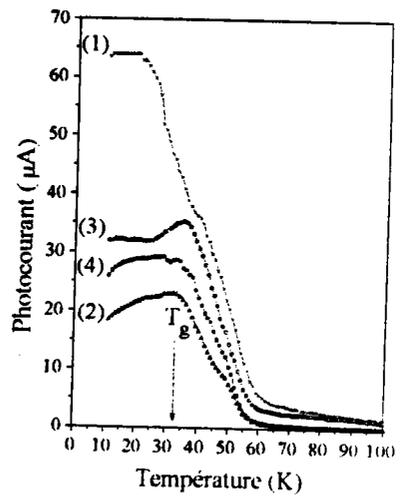
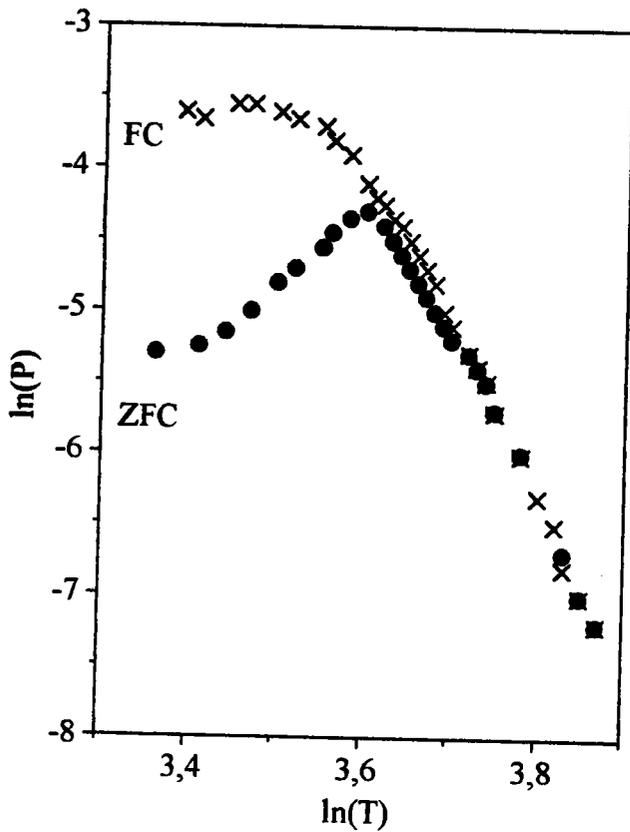


Figure IV.4.

Figure IV.13. : Dépendance en température de la polarisation induite dans KTL 1.6%

De même que nous l'avons constaté lors des mesures de photocourant, une grande différence existe entre les valeurs obtenues après un refroidissement sans champ électrique d'une part et sous champ électrique d'autre part. De plus, la température à laquelle le système perd sa réversibilité est pratiquement la même pour  $I_{ph}(T)$  que pour  $P(T)$ . La comparaison entre les figures IV.4 (rappelée ici) et IV.13 est frappante.

D'une façon analogue, la figure IV.14. représente la constante diélectrique en fonction de la température mesurée à 10Hz dans KTL 2.6% par Höchli et al (1990)

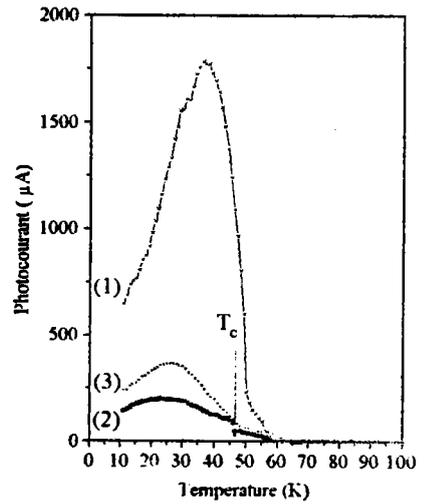
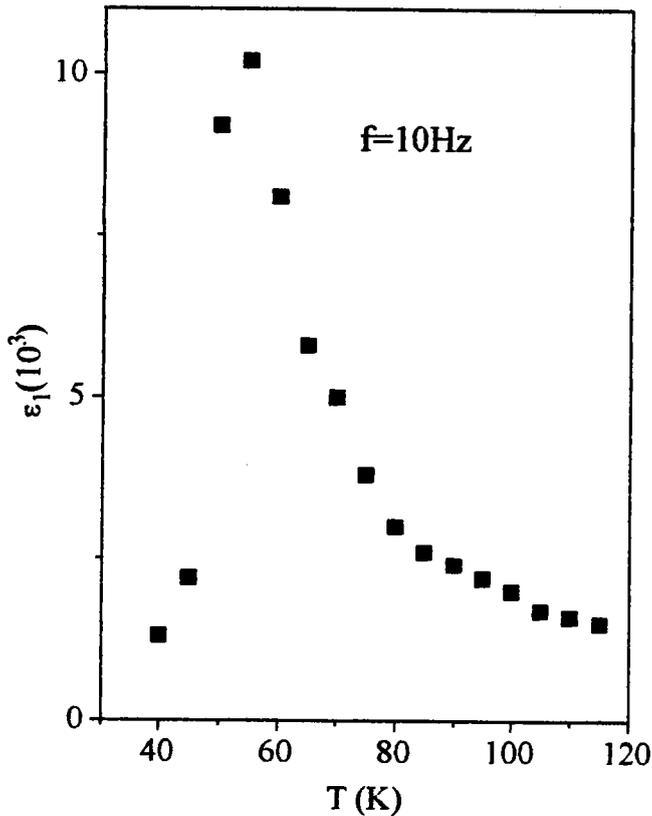


Figure IV.5.

Figure IV.14. : Dépendance en température de la constante diélectrique à 10Hz dans KTL 2.6%

La comparaison des comportements de  $\epsilon(T)$  avec ceux de  $I_{ph}(T)$  obtenus pour KTL 2.6% (voir figure IV.5.), met en évidence une forte similitude. Cependant, la température pour laquelle ces valeurs sont maximales est plus élevée d'environ 20K dans le cas de  $\epsilon(T)$ . Si on observe la figure IV.6., on voit que le même décalage existe pour KTL 5% entre la température à laquelle  $I_{ph}$  est maximale (50K) et la température de transition ( $T_c=70K$  d'après Van der Klink et al(1983)). On peut éventuellement, comme mentionné précédemment, attribuer ce décalage à l'influence de l'illumination.

De plus, les figures IV.5. et IV.6. montrent que la différence entre les procédés de refroidissement avec et sans champ, tous deux sous illumination, est plus importante dans le cas de KTL 2.6% que de KTL 5%. Cela peut être dû à un mélange d'ordre courte et longue portée dans KTL 2.6% alors que dans KTL 5%, l'ordre est essentiellement à longue portée.

### **IV.4.3. Dépendance en concentration du photocourant**

La figure IV.8 montre que les valeurs de  $I_{ph}$  obtenues pour KTL 2.6% à  $T < T_C$  sont beaucoup plus grandes que pour les autres concentrations. Le photocourant dans KTL 5% n'est donc supérieur à celui dans KTL 1.6% ou dans KTL 2.6% que dans la phase paraélectrique. Lorsqu'on applique le champ électrique extérieur, les amas polaires d'ordre à courte portée s'orientent dans KTL 2.6%, créant ainsi une augmentation du champ électrique dans lequel les photoélectrons se déplacent. Cette supposition coïncide avec la forte augmentation du photocourant dans KTL 2.6% après un procédé de refroidissement sous champ électrique intense, comme le montre la figure IV.8.

De plus, le procédé par lequel les amas polaires s'orientent dans la phase ferroélectrique n'est pas aussi simple que dans les verres dipolaires et il n'est pas exclu que la mobilité des porteurs et par conséquent le photocourant soient influencés par l'apparition de la structure en domaines.

### **IV.5. Conclusion**

Les mesures de photocourant sur KTL constituent la première étape d'une investigation plus profonde sur la structure électronique de ce composé relativement peu étudiée dans ce type de système. Le modèle proposé pour la structure électronique de la bande interdite de KTL permet de donner une explication qualitative de la dépendance du photocourant en fonction de la température, de la concentration, du champ électrique et du traitement de l'échantillon. Compte tenu de cette dépendance du photocourant avec la concentration en Li, les mesures de photocourant peuvent être considérées comme une technique expérimentale supplémentaire permettant de mettre en évidence le comportement verre dipolaire des échantillons faiblement dopés.

Ce modèle offre également la possibilité d'expliquer la photoluminescence et le photocourant préalablement observés dans  $KTaO_3$  pur ainsi que l'absence de photocourant dans KTN et KTNa dans nos conditions expérimentales.

Néanmoins, d'autres considérations telles que en particulier les effets de polarisation locale des amas entourant les ions lithium seraient à intégrer dans ce modèle pour le compléter. De plus, nos conditions expérimentales ne nous permettant pas de détecter un éventuel photocourant plus faible (inférieur à  $0.1 \mu A$ ) au dessus de 80K, nous ne pouvons pas exclure

l'hypothèse d'une diminution graduelle de ce dernier suivant une loi de type Arrhenius lorsque la température augmente.

C'est pourquoi il serait souhaitable d'effectuer des expériences complémentaires avec un électromètre permettant de détecter des courants de plus faible valeur.

Afin d'interpréter quantitativement nos résultats de photoconductivité, il faudrait aussi :

- procéder à des mesures diélectriques dans des conditions expérimentales identiques aux nôtres.

- faire des mesures de photocourant avec différentes longueurs d'onde et à différentes puissances lumineuses.

- étudier plus systématiquement la dépendance temporelle des photocourants.

Pour comparaison, d'autres mesures pourraient également être faites dans les mêmes conditions expérimentales que les nôtres mais sur des échantillons de KTL intentionnellement dopés. Il serait important de savoir si les valeurs du photocourant sont une fonction croissante de la concentration en Fe introduit.

Enfin, il serait intéressant de s'interroger sur la possibilité d'observer, dans la gamme des basses températures où le photocourant apparaît, des effets photoréfractifs dans KTL.

## CHAPITRE V

### ETUDE DE $\text{KTaO}_3:\text{Li}$ PAR UN MODELE THEORIQUE DE DYNAMIQUE CRISTALLINE NON-LINEAIRE

Dans ce chapitre, nous utilisons les calculs de dynamique cristalline comme fondements théoriques des résultats expérimentaux obtenus par spectrométrie Raman ou par diffusion inélastique de neutrons. Ces calculs permettent non seulement de reproduire les courbes de dispersion de phonons dans la phase cubique mais aussi de comprendre les forces de cohésion du cristal et d'autres propriétés physiques telles que la densité d'états de phonons, la chaleur spécifique de réseau, les propriétés élastiques et diélectriques.

Une attention particulière sera portée sur l'influence de l'introduction dans la matrice de  $\text{KTaO}_3$  d'ions Li au niveau des constantes de force, et plus spécifiquement celles qui décrivent le caractère fortement non-linéaire du système.

## V.1. Rappels théoriques sur les modèles de dynamique cristalline

### V.1.1. Modèle de la coquille

Un grand nombre de modèles basés sur l'évaluation des constantes de forces entre atomes ont été mis au point durant les cinq dernières décennies (*Horton et Maradudin (1974), Kress (1977)*).

Le modèle à ions rigides, dans lequel chaque ion est considéré comme une particule rigide, est un des premiers modèles appliqué aux composés ioniques (*Kellerman(1940)*). Ce modèle interdisant toute notion de polarisabilité électronique, ne permet de décrire ni les propriétés diélectriques, ni l'existence de modes optiques longitudinaux et transversaux du cristal.

Le modèle de la coquille, dans lequel les polarisabilités ionique et électronique sont toutes deux prises en compte, a été développé (*Dick et Overhauser(1958), Cochran (1959)*) dans l'objectif de combler cette grave lacune. Chaque ion est formé d'un nuage électronique couplé isotropiquement à un coeur rigide. Les électrons interviennent à la fois dans les forces coulombiennes s'exerçant à longue portée et dans les forces répulsives à courte portée. Les déplacements des coquilles par rapport aux coeurs induisent des dipôles électriques. Ce modèle est schématisé dans la figure V.1. Les symboles S, F et D représentent les interactions respectivement entre coquilles d'ions voisins, entre coeur et coquille et entre coeurs. K représente l'interaction coeur-coquille intra-ionique. On note  $Z_K$  et  $Y_K$  les charges du coeur et de la coquille respectivement.

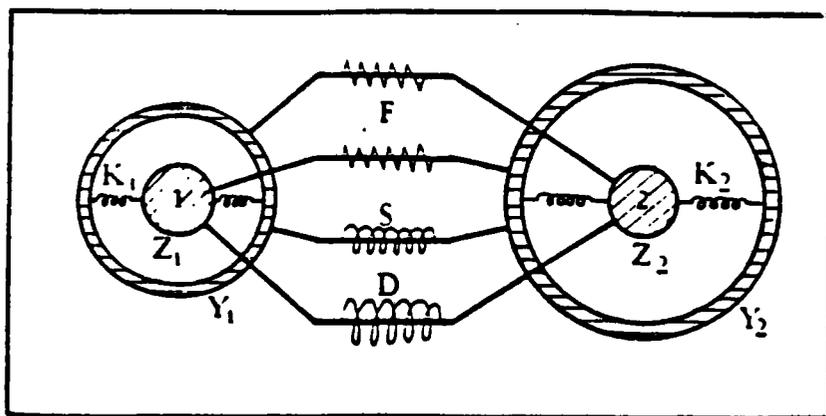


Figure V.1 : Modèle de la coquille avec les différentes interactions entre ions polarisables

Nous posons, conformément à *Woods(1960)*,  $T=S+F$  et  $R=S+D+2F$

Dans le cadre de l'approximation harmonique et du modèle de la coquille, le potentiel d'interaction du système  $\Phi=\Phi_2$  s'exprime en fonction non seulement du déplacement  $\bar{u}\left(\frac{1}{\kappa}\right)$  du coeur par rapport à la position d'équilibre mais aussi des déplacements  $\bar{w}\left(\frac{1}{\kappa}\right)$  de la coquille par rapport au coeur et où on se limite aux termes quadratiques. Les indices  $l$  et  $\kappa$  correspondent respectivement à la cellule et à l'atome dans la cellule.

Les équations du mouvement du système s'écrivent sous la forme

$$m_{\kappa} \ddot{u}\left(\frac{1}{\kappa}\right) = -\frac{\partial \Phi_2}{\partial u\left(\frac{1}{\kappa}\right)}$$

$$m_{\kappa} \ddot{w}\left(\frac{1}{\kappa}\right) = -\frac{\partial \Phi_2}{\partial w\left(\frac{1}{\kappa}\right)} = 0$$

La nullité de la dernière équation est due à l'approximation adiabatique.

On peut exprimer les solutions de ces équations sous forme d'ondes planes progressives.

$$u_{\alpha}\left(\frac{1}{\kappa}\right) = \sum_{\bar{q}} u_{\alpha}(\kappa / \bar{q}) \exp i(\bar{q} \cdot \bar{r}\left(\frac{1}{\kappa}\right) - \omega(\bar{q})t)$$

$$w_{\alpha}\left(\frac{1}{\kappa}\right) = \sum_{\bar{q}} w_{\alpha}(\kappa / \bar{q}) \exp i(\bar{q} \cdot \bar{r}\left(\frac{1}{\kappa}\right) - \omega(\bar{q})t)$$

$u_{\alpha}\left(\frac{1}{\kappa}\right)$  et  $w_{\alpha}\left(\frac{1}{\kappa}\right)$  sont des composantes de  $\bar{u}\left(\frac{1}{\kappa}\right)$  et  $\bar{w}\left(\frac{1}{\kappa}\right)$

$\bar{r}\left(\frac{1}{\kappa}\right) = \bar{r}_0\left(\frac{1}{\kappa}\right) + \bar{u}\left(\frac{1}{\kappa}\right)$  avec  $\bar{r}_0\left(\frac{1}{\kappa}\right)$  position d'équilibre de l'atome  $\kappa$  dans la cellule  $l$

Par transformation de Fourier, on peut écrire les équations du mouvement sous une forme matricielle. On obtient ainsi l'équation matricielle du modèle de la coquille :

$$\omega^2 M u = D u$$

avec :

$$D = R + Z C Z - (T + Z C Y)(S + Y C Y)^{-1}(T + Z C Y)^+$$

$$S_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\bar{q}) = S_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\bar{q}) + \delta(\alpha\beta)\delta(\kappa\kappa')k_A$$

Le signe  $^+$  désigne la quantité complexe conjuguée.

$Z$  et  $Y$  sont des matrices diagonales  $3n \times 3n$  spécifiant les charges des coeurs et des coquilles des ions.

Le premier terme de  $D$  correspond à la contribution au modèle à ions rigides alors que le second terme provient de l'effet de polarisabilité des ions.

Les modèles à ions rigides ainsi que les modèles de la coquille permettent, dans beaucoup de cas, de décrire de façon satisfaisante les courbes de dispersion de différents matériaux.

Néanmoins, ils sont incapables de décrire de façon autocohérente le comportement critique en température de certaines branches phononiques, comme par exemple des modes mous. Afin de palier à ce type d'insuffisances, de nouveaux modèles dynamiques, dans lesquels des contributions anharmoniques ont été intégrées, ont été mis au point (*Horton et Maradudin (1974), Kress (1977)*) et appliqués, notamment aux systèmes pérovskites qui nous intéressent ici.

## V.1.2. Modèle de dynamique cristalline à polarisabilité d'oxygène non-linéaire

Afin de tenir compte du rôle particulier de la polarisabilité des ions et plus particulièrement celui de l'ion oxygène dans le mécanisme des transitions de phase, un modèle de dynamique cristalline dans lequel la polarisabilité de l'oxygène est supposée anisotrope et non-linéaire a été construit par *Migoni et al (1976)*.

La partie harmonique du modèle de dynamique est la même que celle utilisée par *Cowley (1964) et Stirling (1972)* pour le composé  $\text{SrTiO}_3$  comme représenté sur la figure V.2. Celle-ci est spécifiée par 13 paramètres :

- six paramètres d'interaction à courte portée :  $A_{AO}$ ,  $B_{AO}$ ,  $A_{TaO}$ ,  $B_{TaO}$ ,  $A_{OO}$ ,  $B_{OO}$  entre l'ion A (K ou Li) et l'oxygène, l'ion B (Ta) et l'oxygène et les oxygènes entre eux respectivement.
- les charges du coeur et de la coquille :  $Z_A$ ,  $Z_B$ ,  $Y_A$ ,  $Y_B$ ,  $Y_O$
- les interactions isotropes coeur-coquille  $k_A$  et  $k_B$  des ions A et B

Pour décrire les effets anharmoniques du système et le mode mou, on considère dans l'ion oxygène une constante de force coeur-coquille anisotrope de valeur  $k_{OA}$  dans le plan des ions A et  $k_{OB}$  dans le plan des ions B. Le tenseur anisotrope relatif à l'interaction coeur-coquille de l'oxygène peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$k(O_x) = \begin{pmatrix} k_{OB} & \cdot & \cdot \\ \cdot & k_{OA} & \cdot \\ \cdot & \cdot & k_{OA} \end{pmatrix}$$

La constante de force  $k_{OB}$  le long de la chaîne B-O-B est considérée comme non-linéaire. L'ensemble de ces paramètres intervenant dans le modèle est représenté dans la figure V.2.

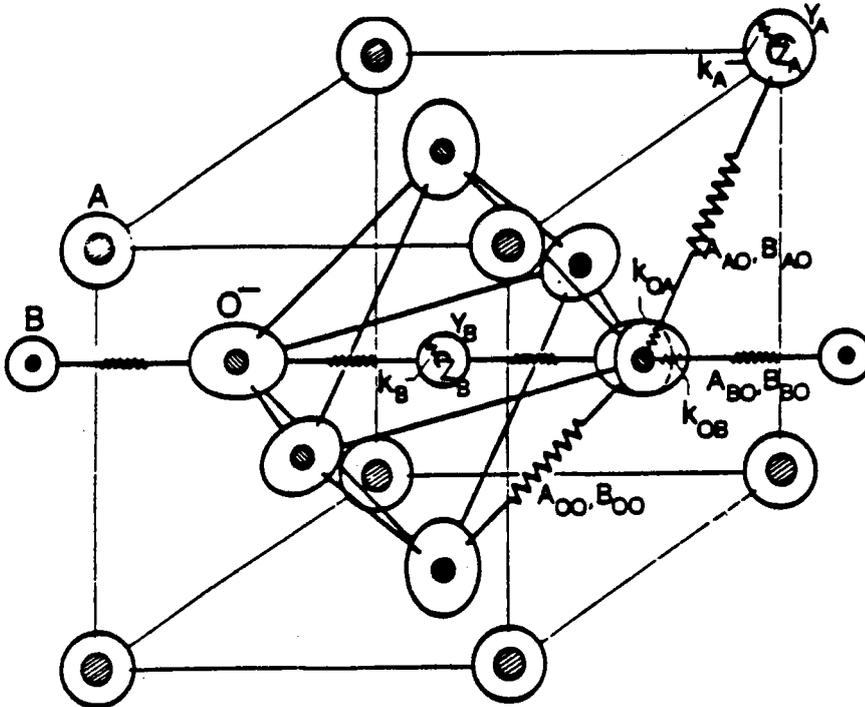


Figure V.2 : Illustration des 15 paramètres du modèle en couches électroniques de Migoni

Le potentiel d'interaction coeur-coquille de l'ion oxygène contient une contribution du quatrième ordre le long des chaînes O-B, ce qui assure la dépendance en température. Le potentiel d'interaction coeur-coquille de l'oxygène dans le plan des ions A, considéré comme harmonique, s'écrit :

$$\Phi(O-A) = \Phi_2(O-A) = \frac{1}{2} k_{OA} \sum_{1, \alpha \neq \beta} w_{\beta}^2(l_{O_{\alpha}})$$

où  $w_{\beta}(l_{O_{\alpha}})$  est le déplacement relatif selon la direction  $\beta$  de la coquille d'oxygène  $O_{\alpha}$  par rapport à son coeur.

Par contre, le potentiel d'interaction coeur-coquille de l'oxygène dans le plan des ions B contient un terme harmonique  $\Phi_2(O-B)$  et un terme d'ordre 4 ( $\Phi_4(O-B)$ ) :

$$\begin{aligned}\Phi(O-B) &= \Phi_2(O-B) + \Phi_4(O-B) \\ &= \frac{1}{2} k_2 \sum_{1,\alpha} w_{\alpha}^2(o_{\alpha}) + \frac{1}{4!} k_4 \sum_{1,\alpha} w_{\alpha}^4(o_{\alpha})\end{aligned}$$

où  $k_2$  et  $k_4$  représentent respectivement des contributions harmoniques et anharmoniques.

Dans l'approximation auto-consistante, la matrice harmonique coeur-coquille est renormalisée par :

$$\Delta_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'} = \frac{1}{2} k_{OB}^{(4)} \langle w_{OB}^2 \rangle_T \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\alpha} \delta_{\kappa'\alpha}$$

où  $\langle w_{OB}^2 \rangle_T$  est la moyenne thermique du carré des déplacements des coquilles d'oxygène dans la direction B et s'écrit :

$$\langle w_{OB}^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{2m_o N} \sum_{\bar{q},j} \frac{f_{\alpha}^2(O_{\alpha}/\bar{q}_j)}{\omega(\bar{q},j)} \coth \frac{\hbar\omega(\bar{q},j)}{2k_B T}$$

Les  $f_{\alpha}$  correspondent aux composantes des vecteurs propres de la coquille (Cowley(1964))

$$\vec{f}(\bar{q},j) = -M^{1/2} S^{-1} T^+ M^{-1/2} \vec{e}(\bar{q},j)$$

- où
- M est la matrice des masses
  - S et T sont les matrices décrites dans le modèle de la coquille
  - $\vec{e}(\bar{q},j)$  sont les vecteurs propres de la matrice dynamique.
  - $m_0$  est la masse de l'ion oxygène.
  - $O_{\alpha}$  est l'oxygène dont les ions B voisins s'étendent dans la direction  $\alpha$  (x,y ou z)
  - N est le nombre de points  $\bar{q}$  considérés dans la somme.
  - $\omega(\bar{q},j)$  est la fréquence du phonon de la branche j et de vecteur d'onde  $\bar{q}$
  - $k_B$  est la constante de Boltzmann

Le potentiel de couplage coeur-coquille s'écrit alors :

$$\Phi(O-B) = \frac{1}{2} k_{OB}^{(2)} \sum_{\bar{q}} \sum_{\alpha} w_{\alpha}^2(\bar{q}_{O_{\alpha}}) + \frac{1}{4} k_{OB}^{(4)} \langle w_{OB}^2 \rangle_T \sum_{\bar{q}} \sum_{\alpha} |w_{\alpha}(\bar{q}_{O_{\alpha}})|^2$$

or :

$$\Phi(O-B) = \frac{1}{2} k_{OB}(T) \sum_{\bar{q}} \sum_{\alpha} w_{\alpha}^2(\bar{q}_{O_{\alpha}})$$

On en déduit la dépendance de la constante de force  $k_{OB}(T)$  avec la température:

$$k_{OB}(T) = k_{OB}^{(2)} + \frac{1}{2} k_{OB}^{(4)} \langle w_{OB}^2 \rangle_T$$

On retrouve dans cette dernière équation la décomposition de  $k_{OB}(T)$  en une partie harmonique  $k_{OB}^{(2)}$  et une contribution anharmonique  $k_{OB}^{(4)}$

La partie non-linéaire de cette dernière équation est exprimée dans la matrice dynamique :

$$D = M^{-1/2} (R_0 - T_0 (S_0 + \Delta)^{-1} T_0^+) M^{-1/2}$$

où  $R_0$ ,  $S_0$  et  $T_0$  sont les transformées de Fourier de la matrice de constantes de force harmonique incluant les interactions coulombiennes.

### V.1.3. Utilisation de ce modèle de dynamique cristalline

Le modèle de dynamique cristalline a été utilisé pour décrire les courbes de dispersion de nombreux composés appartenant à la famille des pérovskites  $ABO_3$  comme par exemple :

- $SrTiO_3$  et  $KTaO_3$  (*Migoni et al (1976, 1985)*)
- $KNbO_3$  et  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  (*Fontana (1979), Kugel et al (1987)*)
- $BaTiO_3$  (*Khatib et al (1989)*)
- ainsi que les composés pérovskites à base de plomb comme  $PbTiO_3$  (*Idrissi (1989)*),  $PbZrO_3$  (*Lahlou (1990)*)

Dans notre cas particulier, nous allons l'appliquer au cas de KTL avec les objectifs suivants :

- calculer les courbes de dispersion des phonons, les comparer aux mesures neutroniques du chapitre III et analyser, au niveau des paramètres du modèle, le comportement dynamique en fonction de la concentration en Li et de la température.
- obtenir les variations de  $k_{OB}(T)$  avec  $x_{Li}$  et  $T$  et en déduire le comportement de  $k_{OB}^{(2)}$  et  $k_{OB}^{(4)}$  en fonction de ces mêmes paramètres.
- calculer les densités d'états de phonons simples et combinés et le spectre Raman du second ordre.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence des ions Li sur les paramètres décrivant les non-linéarités et aux mécanismes microscopiques à l'origine de cette influence.

## V.2. Calcul des courbes de dispersion de $\text{KTaO}_3$ et du système KTL

### V.2.1. Paramètres utilisés

Nous allons utiliser dans nos calculs les valeurs des paramètres de *Migoni et al (1985)* tels qu'ils ont été appliqués au système  $\text{KTaO}_3$  pur ainsi qu'à KTN (*Kugel et al (1987)*). Ces paramètres sont reportés dans le tableau V.1.

Le comportement en température de certaines branches phononiques est ajusté à l'aide du paramètre  $k_{OB}$  qui contient des parties harmonique  $k_{OB}^{(2)}$  et anharmonique  $k_{OB}^{(4)}$ . Les valeurs de  $k_{OB}$  sont données et étudiées au paragraphe 3 de ce chapitre.

Paramètres d'interaction courte portée								
Unité : $e^2/2v$								
$A_{AO}$	$B_{AO}$	$A_{BO}$	$B_{BO}$	$A_{OO}$	$B_{OO}$			
14.65	-1.01	359	-68	3.22	1.085			
Charges du coeur et de la coquille					Couplage coeur-coquille			
Unité : e					Unité : $e^2/v$			
$Z_A$	$Z_B$	$Y_A$	$Y_B$	$Y_O$	$k_A$	$k_B$	$k_{OA}$	$k_{OB}$
0.82	4.84	-0.419	7.83	-3.01	1000	1283	410	à ajuster

Tableau V.1 : Paramètres du modèle anharmonique de Migoni (1985)

## V.2.2. Comparaison des courbes de dispersion des phonons TO et TA expérimentales et calculées dans la direction [100]

Les figures V.3 à V.5 présentent la comparaison entre les courbes de dispersion obtenues par le calcul et les courbes mesurées par diffusion inélastique de neutrons à différentes températures respectivement pour  $\text{KTaO}_3$  pur, KTL 1% et KTL 5%.

Nous pouvons constater que l'accord entre l'expérience et le calcul est satisfaisant sur toute la zone de Brillouin pour le mode TO et pour le mode TA.

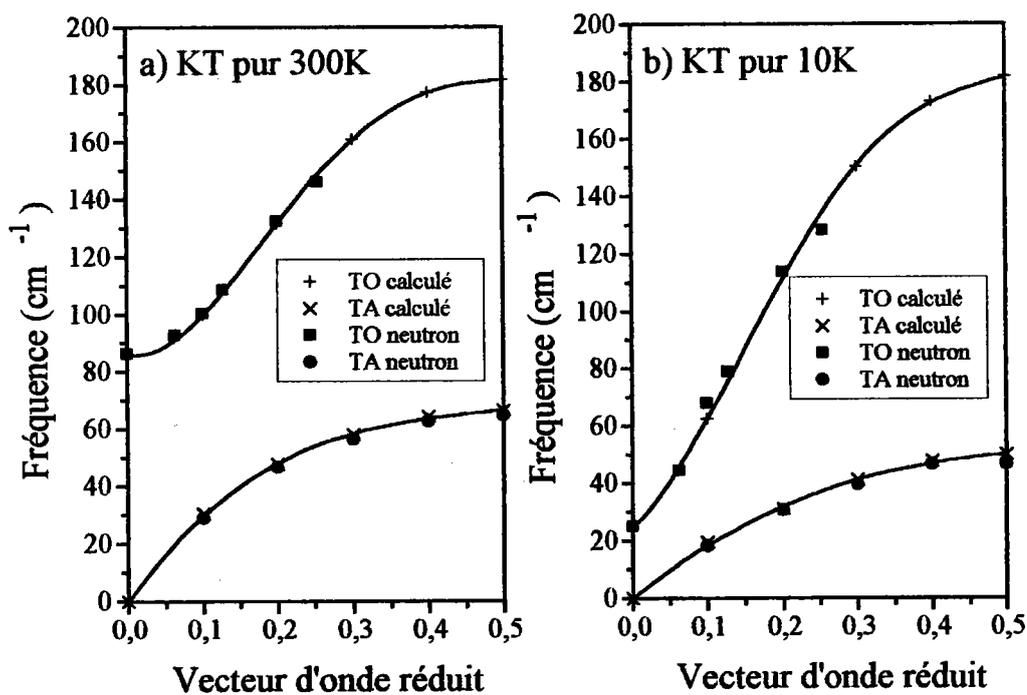
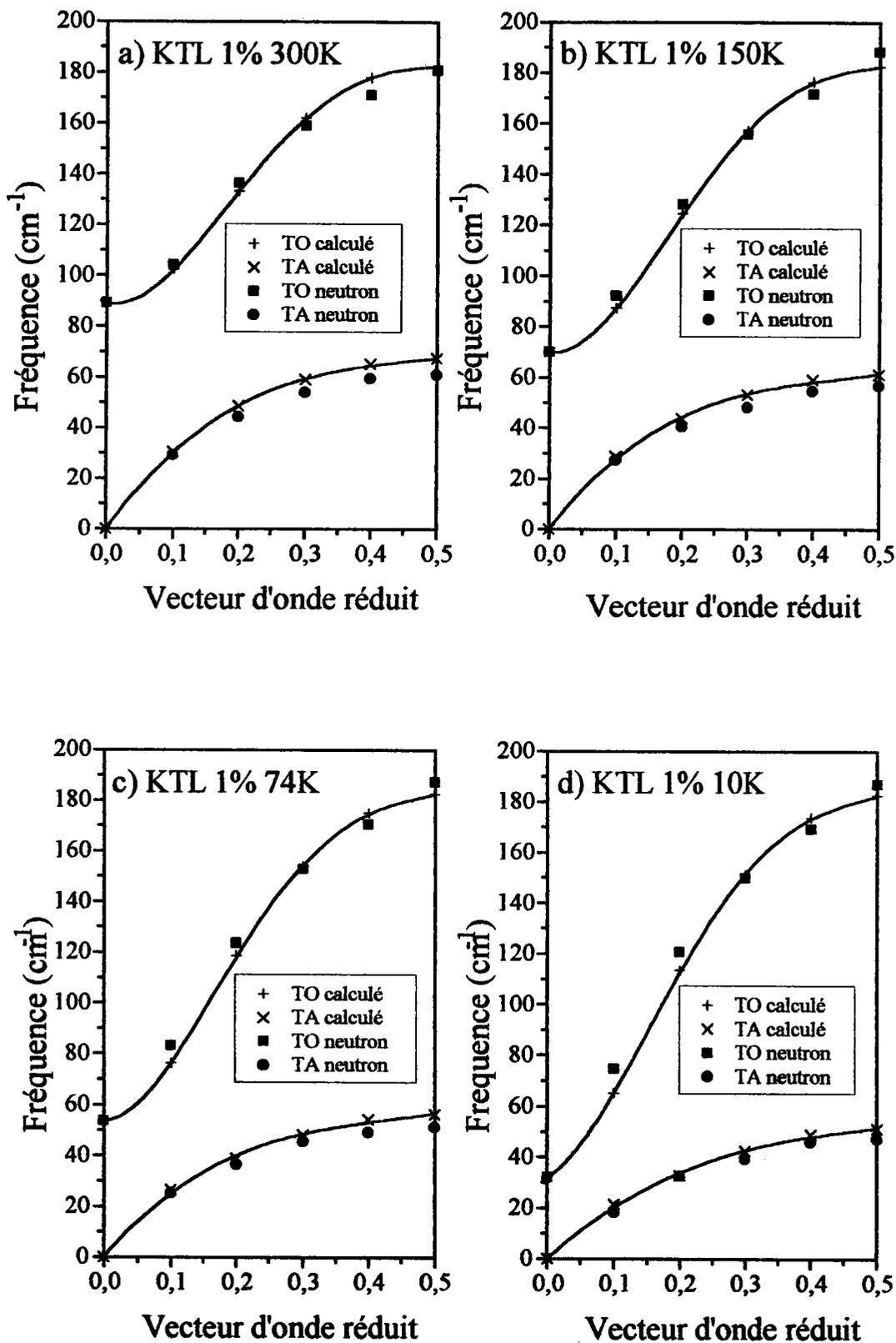


Figure V.3 : Comparaison des courbes de dispersion calculées (croix et traits continus) et mesurées (carrés et ronds) pour  $\text{KTaO}_3$  pur à 300K et à 10K (Axe et al (1970))



**Figure V.4:** Comparaison des courbes de dispersion calculées (croix et traits) et mesurées (ronds et carrés) pour KTL 1% à différentes températures.

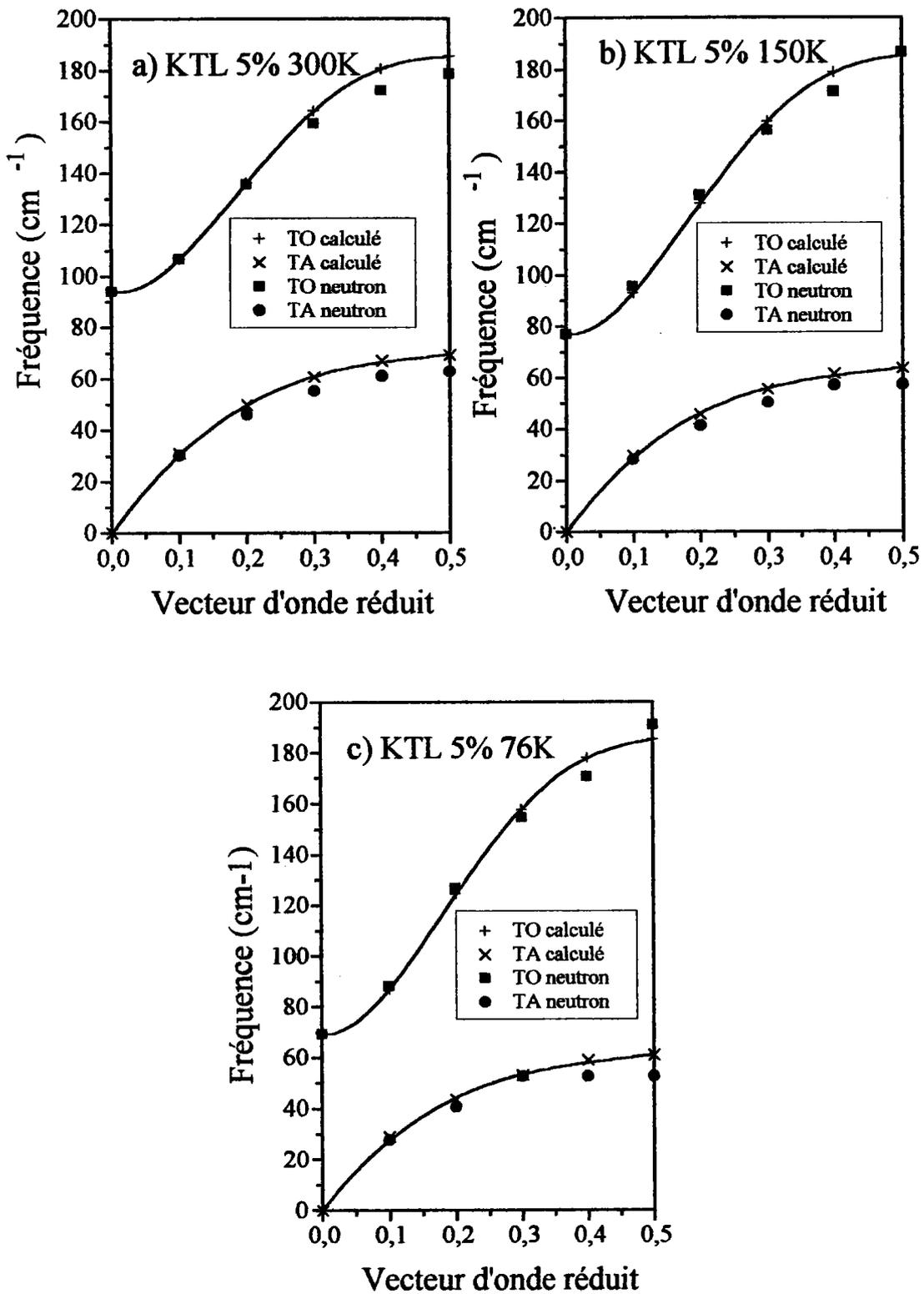


Figure V.5 : Comparaison des courbes de dispersion calculées (croix et traits) et mesurées (ronds et carrés) pour KTL 5% à différentes températures.

## V.3 Etude du caractère non-linéaire du système

Dans la section précédente, nous avons pu mettre en évidence que le modèle était très satisfaisant pour donner une bonne description de la dynamique cristalline expérimentalement déterminée et de son comportement en température.

Dans la présente section, nous allons porter notre attention sur le paramètre  $k_{OB}(T)$  décrivant la non-linéarité du système tel qu'il ressort de nos ajustements modélistiques.

### V.3.1 Ajustement des paramètres $k_{OB}(T)$

Pour chaque concentration en lithium et chaque température, nous avons calculé la valeur de  $k_{OB}(T)$  décrivant la fréquence du mode mou en accord avec nos données expérimentales de diffusion inélastique neutronique pour KTL 1% et KTL 5% présentées dans la figure III.12. Les valeurs de  $k_{OB}(T)$  ainsi calculées sont représentées dans la figure V.6.

Sont également reportées les valeurs de  $k_{OB}(T)$  calculées pour  $KTaO_3$  pur à partir de données expérimentales Hyper-Raman d'une part (*Vogt et Uwe(1984)* et *Kugel et al(1984)*) et de celles dérivant des mesures neutroniques (*Shirane et al(1967)* et *Axe et al(1970)*) d'autre part.

Nos calculs montrent que, pour une température donnée,  $k_{OB}(T)$  augmente avec la concentration en lithium, contrairement à ce qui est observé dans le cas de KTN (*Kugel et al(1987)*) où  $k_{OB}(T)$  prend des valeurs plus faibles que dans  $KTaO_3$ .

L'introduction du lithium dans la matrice de  $KTaO_3$  pur semble entraîner une diminution de la contribution non-linéaire due à la polarisabilité de l'oxygène dans la direction O-B. Cette assertion est prouvée et trouve son origine dans les modifications que provoque l'introduction d'ions Li sur les vecteurs propres de coquille d'oxygène. La figure V.7., sur laquelle les valeurs des vecteur propres de la coquille d'oxygène  $f_\alpha$  en fonction de T et pour différentes  $x_{Li}$  sont reportées, montre que cet accroissement de  $k_{OB}(T)$  avec l'introduction de Li est associé à une diminution conséquente de l'amplitude des déplacements de la coquille de l'oxygène.

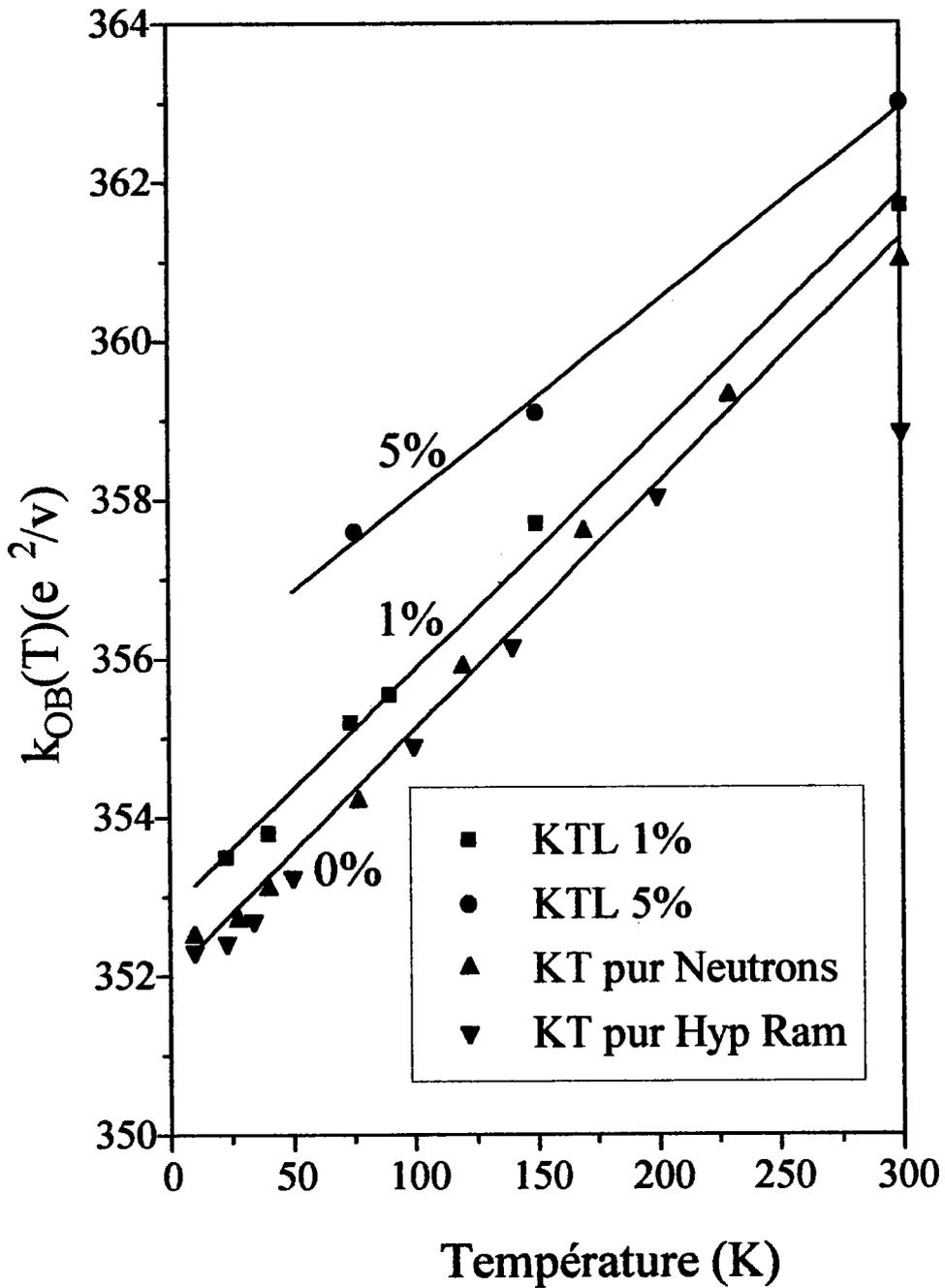
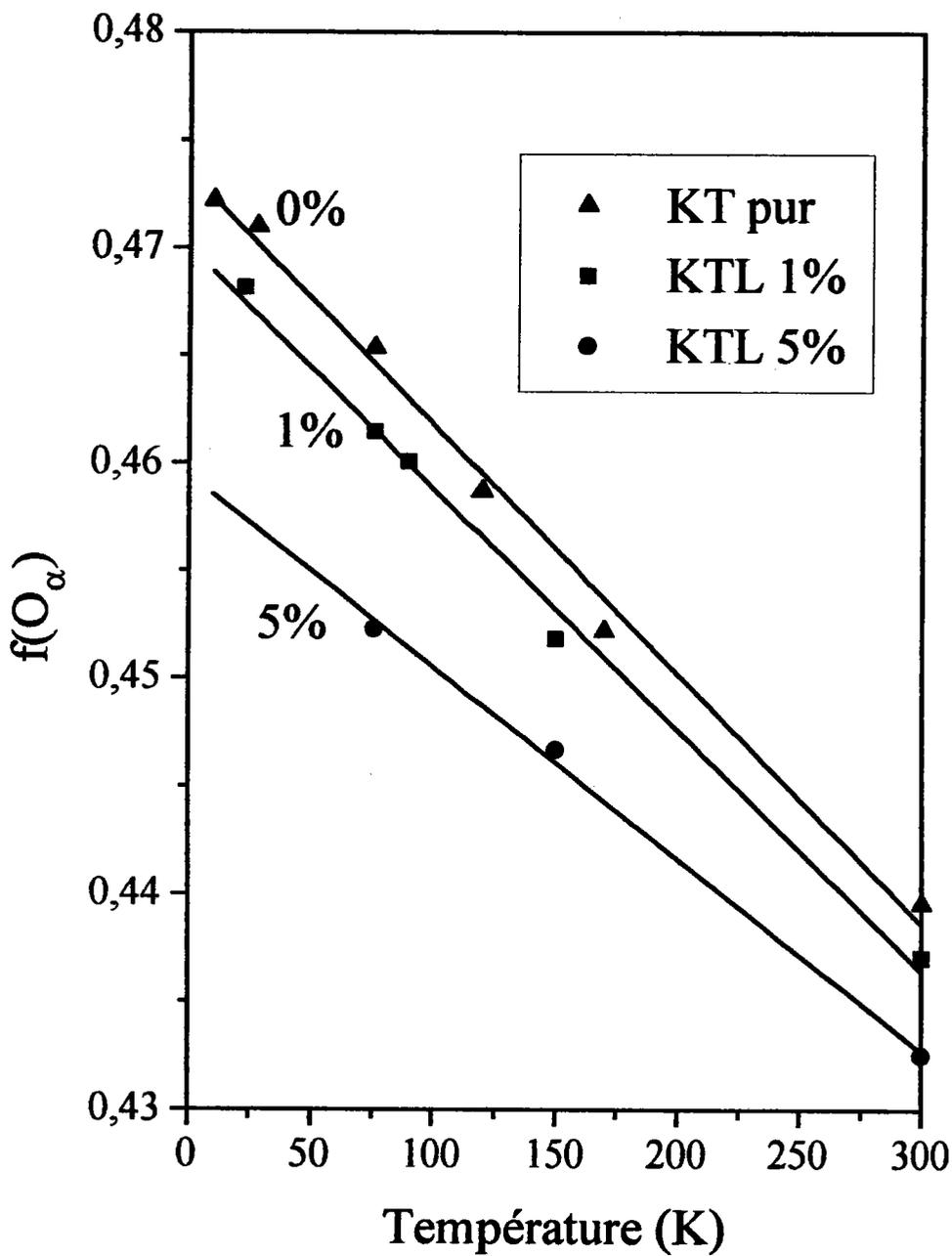


Figure V.6 : Dépendance en température de la constante de couplage coeur-coquille  $k_{OB}(T)$  pour KTL 1%, KTL 5% et  $\text{KTaO}_3$  pur.



**Figure V.7 :** Dépendance en température des vecteurs propres de la coquille d'oxygène pour le mode  $TO_1$  en centre de zone dans KTL 1%, KTL 5% et  $KTaO_3$  pur

### V.3.2 Calcul de $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$

La figure V.8 représente la variation de la moyenne thermique du carré des déplacements de l'oxygène dans la direction B  $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$ .

Pour chacune des concentrations étudiées,  $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$  a un comportement presque linéaire. Ceci est dû au terme  $\coth(\hbar \omega/k_B T)$  contenu dans l'expression de  $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$ . Quelle que soit la température, la valeur de  $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$  décroît quand la concentration en Li augmente, contrairement à ce qui a été calculé dans le cas de KTN (Kugel et al(1987)).

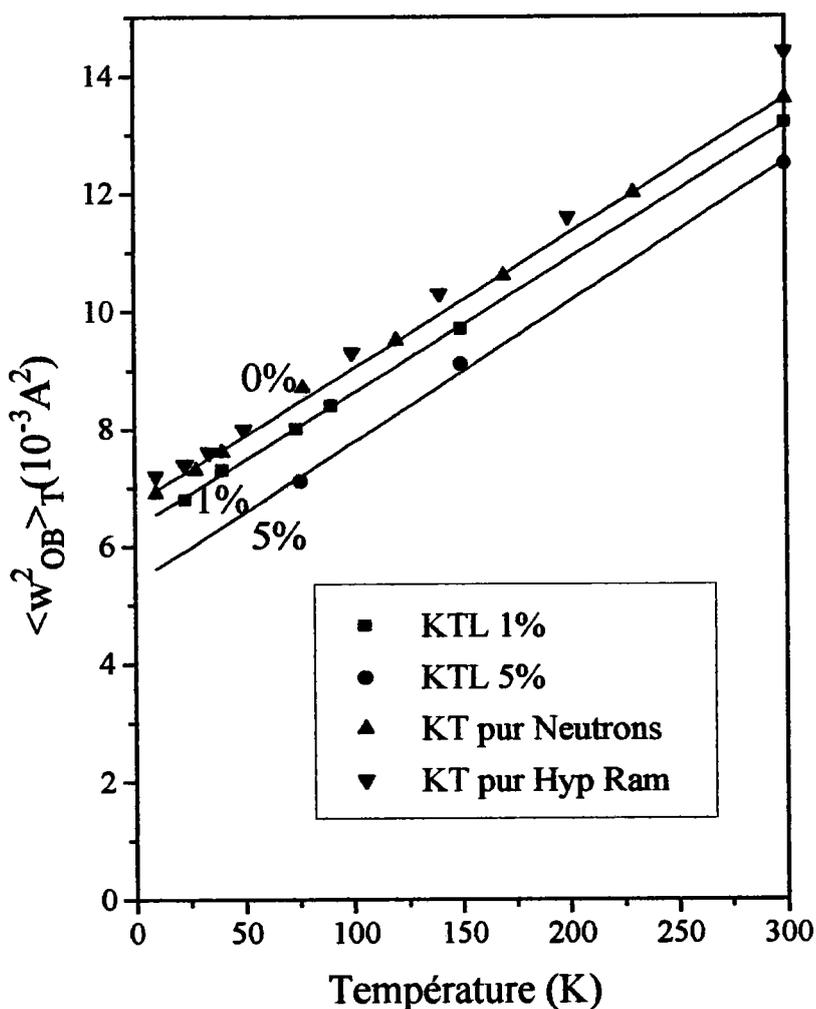


Figure V.8 : Variation en température de  $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$  pour KTL 1%, KTL 5% et  $\text{KTaO}_3$  pur

### V.3.3 Calcul de $k_{OB}^{(2)}$ et $k_{OB}^{(4)}$ .

Connaissant la dépendance en température et en concentration de  $k_{OB}(T)$  et de  $\langle w_{OB}^2 \rangle_T$ , l'équation :

$$k_{OB}(T) = k_{OB}^2 + \frac{1}{2} k_{OB}^4 \langle w_{OB}^2 \rangle_T$$

permet de déterminer celle des valeurs de  $k_{OB}^{(2)}$  et de  $k_{OB}^{(4)}$  en fonction de la concentration de Li.

Les résultats de ces calculs sont reportés sur la figure V.9.

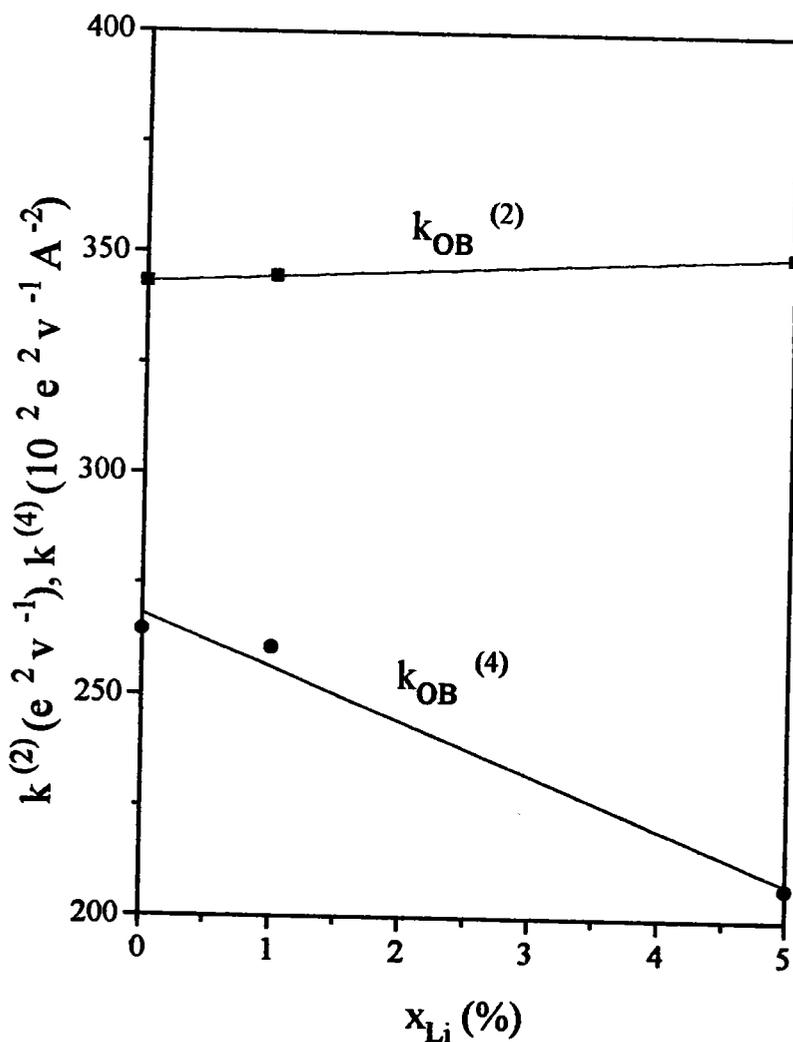


Figure V.9 : Dépendance en fonction de la concentration en Li de  $k_{OB}^{(2)}$  et  $k_{OB}^{(4)}$

Ces calculs montrent les faits suivants :

- la constante harmonique  $k_{OB}^{(2)}$  est peu affectée par l'introduction de Li et garde une valeur constante proche de 345 ( $e^2/v$ ). Dans le cas de KTN, *Kugel et al (1987)* ont montré que cette constante diminuait de 350 à 260 dans  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  avec  $x$  allant de 0 à 1.
- la contribution non-linéaire à la polarisation de l'oxygène  $k_{OB}^{(4)}$  diminue de 270 à environ 210 (unités  $10^2 e^2/v\text{\AA}^2$ ) pour  $x_{Li}$  allant jusqu'à 5%.

Ce comportement est opposé à celui de KTN où  $k_{OB}^{(4)}$  subit avec l'introduction de Nb une forte augmentation (*Kugel et al (1988)*)

### V.3.4. Origine physique de l'atténuation des non-linéarités par l'introduction de Li.

Les calculs dynamiques que nous venons d'explicitier mettent clairement en évidence que l'introduction d'ions Li a comme influence d'atténuer d'une façon conséquente le caractère non-linéaire du système :

- diminution de la contribution  $k_{OB}^{(4)}$
- durcissement de la constante de force coeur-coquille intraoxygène  $k_{OB}^{(T)}$
- atténuation des amplitudes des mouvements le long des chaînes O-B des coquilles d'oxygène.

Tous ces effets sont de nature opposée à ce qui se passe dans le composé KTN (*Kugel et al (1987)*) dans lequel l'introduction d'ion Nb en site B (à la place de Ta) accentuait les polarisabilités non-linéaires des chaînes O-B.

Dans le cas de KTL, l'existence d'un spectre Raman intense du deuxième ordre, qui trouve son origine physique ( voir la suite du chapitre ) dans la même propriété physique, montre que les non-linéarités restent néanmoins encore fortement présentes.

L'atténuation constatée et nettement identifiée dans la décroissance de  $k_{OB}^{(4)}$  avec l'introduction de Li peut se justifier par les considérations suivantes.

Le caractère fortement décentré des ions Li ( $1.3\text{\AA}$ ) dans les directions (100) provoque, comme cela a été montré par *Van der Klink et Khanna (1984)*, *Stachiotti et Migoni (1990)* et comme cela est reporté sur les figures I.16 et IV.10, des déplacements assez importants des ions voisins  $Ta^{5+}$  et  $O^{2-}$ .

Par ailleurs, le moment dipolaire porté par les ions Li décentrés induit des dipôles sur les différents voisins  $Ta^{5+}$  et  $O^{2-}$  provoquant un volume d'écrantage dipolaire atténuant le dipôle initial.

Ces deux effets :

- existence autour des ions d'amas dipolaires
- déplacement des ions  $Ta^{5+}$  et  $O^{2-}$

rendent les chaînes O-B moins rectilignes. Les polarisabilités électroniques à caractère fortement non-linéaire, dues aux nuages électroniques le long des chaînes à haute densité électronique et relativement covalentes, sont fortement empêchées.

## V.4. Calcul des densités d'états à un phonon, à deux phonons et du spectre Raman du second ordre

La détermination pour chaque concentration et chaque température des courbes de dispersion dans toute la zone de Brillouin et des vecteurs propres des coeurs  $e(\vec{q}, j)$  et des coquilles  $f(\vec{q}, j)$  correspondants permet le calcul des densités d'états de phonons simples et combinés ainsi que des spectres Raman de  $KTaO_3$  pur et de KTL.

### V.4.1. Densité d'états à un phonon

La densité d'états à un phonon, définissant le nombre de mode normaux de vibration dans un intervalle de fréquence, est calculée à partir des valeurs de  $\omega(\vec{q}, j)$ .

La figure V.10. représente le calcul de la densité d'états à un phonon dans le cas de KT pur, KTL 1% et KTL 5% à température ambiante.

La comparaison avec la figure II.3. de ce mémoire révèle, comme cela avait été constaté dans le cas de KTN (*Kugel et al (1985)*), une différence fondamentale entre la densité d'états à un phonon et le spectre Raman mesuré à la même température. Cela indique que le spectre Raman n'est pas dû à une simple activation par les impuretés des densités à un phonon.

La densité n'est modifiée qu'aux basses fréquences par l'introduction du Li. Il faut noter d'autre part que cette densité s'annule entre 600 et 800 $cm^{-1}$  quelle que soit la concentration considérée.

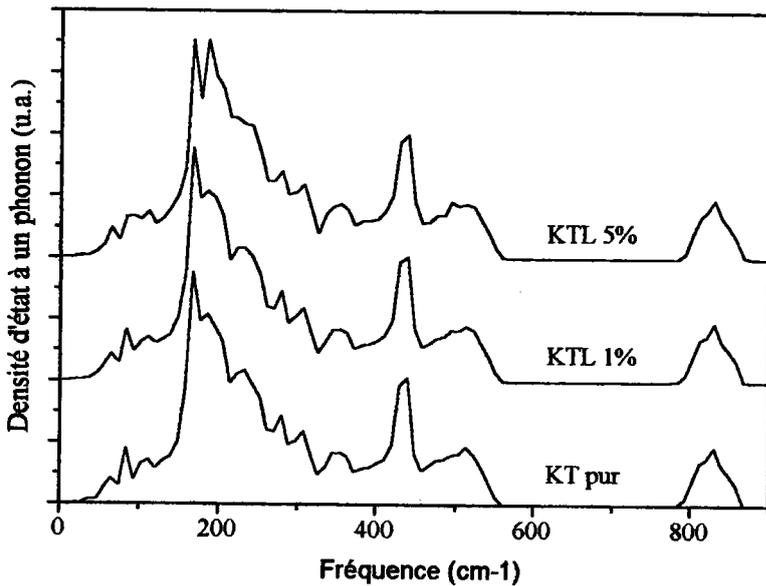


Figure V.10 : Densité d'états à un phonon pour KT pur, KTL 1%, KTL 5% à 300K

La structure aux basses fréquences apparaissant dans la densité d'états à un phonon correspond aux contributions de la branche TA dans la direction (100). Un calcul dépendant de la température (non représenté ici), confirme les assertions avancées sur le pic P<sub>1</sub> au chapitre II de ce mémoire.

#### V.4.2. Densité d'états à deux phonons

La densité d'états à deux phonons se définit à partir d'une combinaison de modes normaux de vibrations dans un domaine de fréquence. Elle est calculée à partir de la somme de trois contributions, correspondant au processus somme, différence et "combinaison". Dans ce dernier cas, les phonons couplés ont la même fréquence et le processus aboutit à la fréquence double.

La figure V.11. montre que le résultat obtenu dans le cas de KT pur, KTL 1% et KTL 5% à température ambiante est identique pour ces trois échantillons. Comme cela a également été montré pour la densité d'états à un phonon, les structures apparaissant dans la densité d'états à deux phonons "n'épousent" pas exactement celles du spectre Raman.

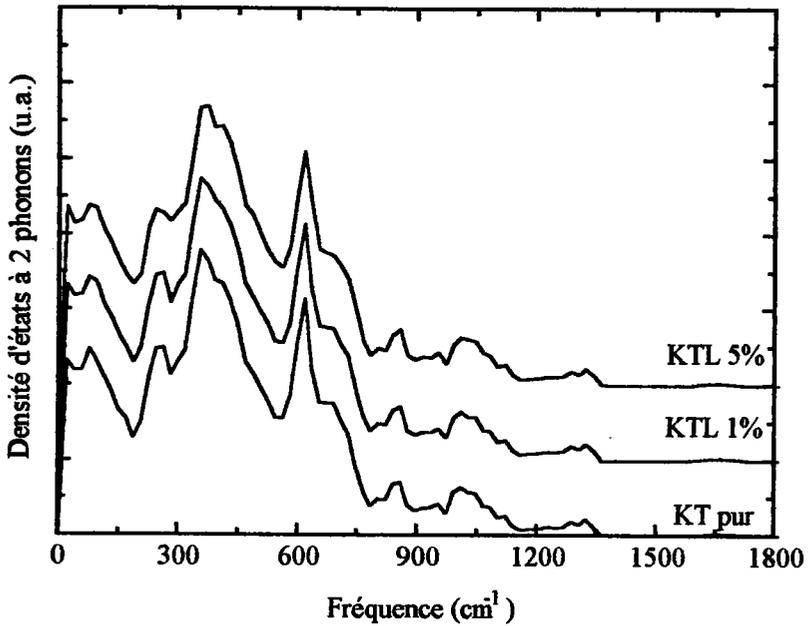


Figure V.11 : Densité d'états à deux phonons pour KT pur, KTL 1%, KTL 5% à 300K

### V.4.3. Spectre Raman du second ordre

#### 4.3.1. Expression de l'intensité Raman du second ordre

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre II de ce mémoire et conformément aux travaux de *Migoni et al (1976)* et de *Kugel et al (1988)*, l'intensité Raman du second ordre, s'exprime en fonction de la polarisabilité et de la densité d'états à deux phonons sous la forme :

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}(\omega) = \sum_{\vec{q}|\vec{j}\vec{j}'} P_{\alpha\beta} \left[ \begin{matrix} \vec{q} & -\vec{q} \\ \vec{j}' & \vec{j} \end{matrix} \right] P_{\gamma\delta} \left[ \begin{matrix} \vec{q} & -\vec{q} \\ \vec{j} & \vec{j}' \end{matrix} \right] \rho(\omega, \vec{q}, \vec{j}, \vec{j}')$$

Les trois composantes irréductibles  $P_{A1g}$ ,  $P_{Eg}$  et  $P_{T2g}$  des coefficients du second ordre  $P_{\alpha\beta} \left[ \begin{matrix} \vec{q} & -\vec{q} \\ \vec{j}' & \vec{j} \end{matrix} \right]$  peuvent être calculées comme des formes quadratiques des interactions coeur-coquille pondérées par des expressions faisant intervenir les vecteurs propres  $f(\vec{q}, \vec{j})$  des déplacements des coquilles d'oxygène (*Migoni(1976)*).

La forte activation du spectre Raman du second ordre est due aux non-linéarités du système portée dans notre cas par le seul paramètre  $k_{OB}^{(4)}$ .

Dans ce cas, les coefficients  $P_{\alpha\beta} \left[ \begin{smallmatrix} \bar{q}-\bar{q} \\ j j' \end{smallmatrix} \right]$  peuvent être simplifiés sous la forme :

$$P_{\alpha\beta}(A_{1g}) \left[ \begin{smallmatrix} \bar{q}-\bar{q} \\ j j' \end{smallmatrix} \right] = \alpha k_{OB}^{(4)} \eta_{OB}^2 \left| f_{\alpha} \left[ O_{\alpha,j}^{\bar{q}} \right] f_{\alpha} \left[ O_{\alpha,j'}^{-\bar{q}} \right] \right|$$

$$P_{\alpha\beta}(E_g) \left[ \begin{smallmatrix} \bar{q}-\bar{q} \\ j j' \end{smallmatrix} \right] = \alpha k_{OB}^{(4)} \eta_{OB}^2 \left| f_{\alpha} \left[ O_{\alpha,j}^{\bar{q}} \right] f_{\alpha} \left[ O_{\alpha,j'}^{-\bar{q}} \right] - f_{\beta} \left[ O_{\beta,j}^{\bar{q}} \right] f_{\beta} \left[ O_{\beta,j'}^{-\bar{q}} \right] \right|$$

$$P_{\alpha\beta}(T_{2g}) \left[ \begin{smallmatrix} \bar{q}-\bar{q} \\ j j' \end{smallmatrix} \right] = 0$$

où  $f_{\alpha} \left[ O_{\beta,j}^{\bar{q}} \right]$  est la composante  $\alpha$  du vecteur propre de la coquille de l'ion oxygène situé le long de la direction  $\beta$  pour le mode  $j$ . La quantité  $\eta_{OB}^2$  est exprimée à partir des éléments de matrice  $S$  et  $Y$  du modèle de la coquille sous la forme :

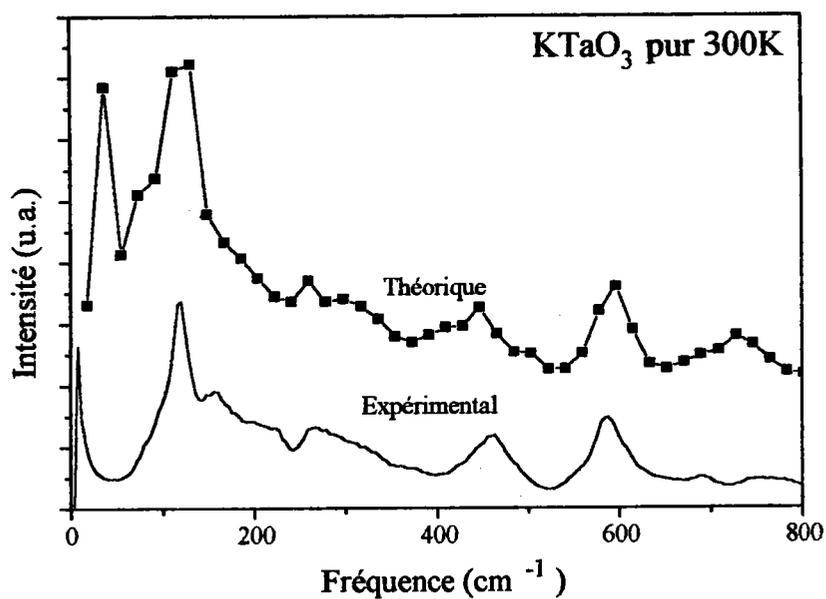
$$\eta_{OB} = \sum_{\kappa'} S_{\alpha\alpha}^{-1} \left[ \begin{smallmatrix} O \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix} \right] Y_{\kappa'}$$

### 4.3.2. Comparaison des spectres théoriques et expérimentaux à température ambiante

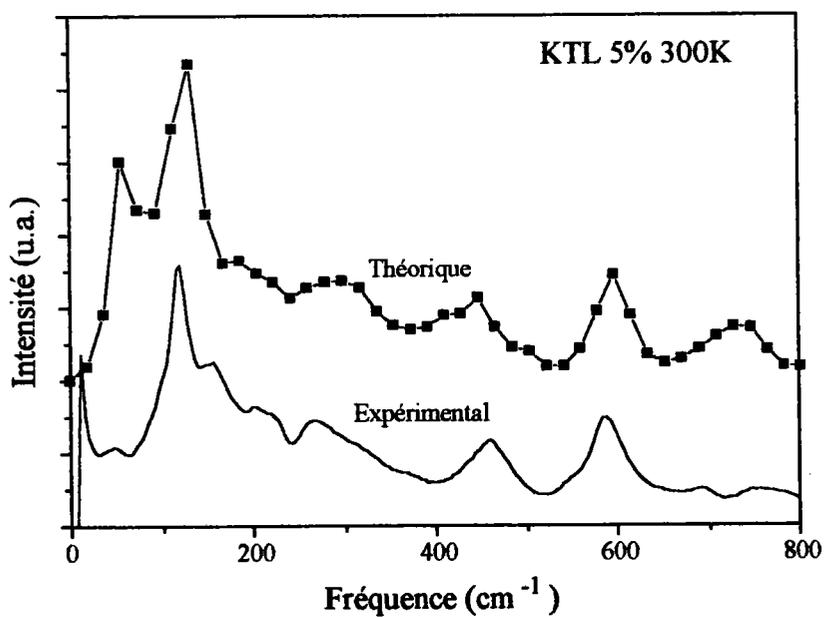
Les figures V.12 et V.13 montrent la comparaison de la composante la plus intense  $A_{1g}$  du spectre Raman obtenu à 300K par le calcul et par l'expérience dans le cas respectivement de  $KTaO_3$  pur et de KTL 5%. Les données utilisées dans le cas de KT pur dans l'ajustement des paramètres de dynamique cristalline sont celles obtenues à partir des mesures neutroniques (*Shirane et al (1967), Axe et al (1970)*).

La comparaison du spectre Raman du second ordre calculé et mesuré permet de constater une remarquable reproduction des différentes raies  $S_j$  et confirme clairement l'interprétation avancée au chapitre II pour ces structures.

Le spectre Raman du second ordre théorique fait apparaître aux basses fréquences une structure assez intense et dont l'origine n'est pas très clairement définie. Utiliser cette structure pour interpréter la diffusion  $P_1$  non correctement interprétée dans le chapitre II nous paraît un peu hâtif mais n'est pas exclue dans la mesure où les processus qui semblent y contribuer impliquent notamment des densités de type  $TO_2$ - $TO_1$  et  $TO_1$ -TA. Il n'est néanmoins pas impossible que ces structures basses fréquences soient un artifice numérique dû à l'influence des basses fréquences d'une part et de la largeur du canal de calcul utilisé d'autre part.



**Figure V.12 :** Comparaison du spectre expérimental et du spectre calculé à 300K pour KTaO<sub>3</sub>



**Figure V.13 :** Comparaison du spectre expérimental et du spectre calculé à 300K pour KTL 5%.

## V.5. Conclusion

Ces calculs de dynamique cristalline nous permettent de reproduire de façon satisfaisante les courbes de dispersion des modes  $TO_1$  et TA dans KTL 1% et KTL 5%.

De plus, la forte intensité du spectre Raman du second ordre met en évidence le caractère non-linéaire du système. Cette forte non-linéarité est portée par le paramètre  $k_{OB}^{(4)}$  exclusivement.

L'étude de la variation de ce paramètre avec la concentration en Li montre un comportement contraire à celui observé dans KTN : la valeur  $k_{OB}^{(4)}$  diminue lorsque  $x_{Li}$  augmente. Ceci est dû à l'influence des amas dipolaires sur les chaînes O-Ta qui les rendent moins rectilignes. Par conséquent, le Li diminue les polarisabilités non-linéaires le long de ces chaînes.

Deux limitations essentielles doivent être soulignées par rapport à la validité de ce modèle :

\* Le décentrage du Li n'est pas pris en compte dans ces calculs. Afin d'étudier avec plus de précision le rôle spécifique du Li sur les constantes de forces du système KTL, il serait souhaitable d'intégrer cette donnée dans le modèle.

\* Le calcul du spectre Raman ne permet pas de rendre compte des raies du premier ordre observées dans le spectre de KTL. Cette constatation montre que la théorie des fluctuations de polarisation dues aux défauts (présentée au chapitre II de ce mémoire) est effectivement indispensable à l'interprétation de l'activation du spectre Raman du premier ordre.

## CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude comparative, par différentes techniques expérimentales et à l'aide de plusieurs modèles théoriques, entre les propriétés dynamiques et photoconductrices et le comportement structural et polaire de  $\text{KTaO}_3$  dopé au Li. Les concentrations en Li que nous avons considérées dans notre travail sont comprises entre 1 et 5% et la gamme de températures se situe entre 10K et 300K.

Tout au long de ce travail, nous nous sommes efforcés, sur la base de nos résultats expérimentaux et des interprétations théoriques qui y sont connectées, de répondre aussi précisément que possible aux différentes interrogations que nous avons posées dans le tableau I.3 à l'issue du premier chapitre :

- sur l'influence du dipôle Li décentré
- sur l'existence des nuages de polarisation autour des dipôles et leur extension spatiale
- sur la nature des phénomènes de relaxation
- sur la nature de l'ordre installé aux basses températures et selon la concentration en Li
- sur le caractère courte et longue portée des interactions
- sur les polarisabilités et leur éventuel caractère non-linéaire

La spectroscopie Raman indique que le spectre de diffusion lumineuse de KTL présente d'une part un spectre du second ordre très intense. Ce phénomène a été interprété à l'aide du modèle de dynamique cristalline à polarisabilité d'oxygène non-linéaire de *Migoni et al (1976,1985)* et met clairement en évidence que le système présente, comme les autres perovskites basés sur  $\text{KTaO}_3$  (KTN, KTNa) de fortes fluctuations de polarisation dont les non-linéarités se localisent essentiellement dans les directions des chaînes O-B.

D'autre part, le spectre Raman de KTL révèle la présence de raies du premier ordre y compris dans la phase cubique paraélectrique où elles devraient normalement être inactives. L'activation de ces modes du premier ordre est une conséquence essentielle du caractère décentré du Li entouré de son nuage de polarisation et des microrégions polaires qui apparaissent autour de ce Li.

Nous avons montré, à l'aide d'une théorie tenant compte des fluctuations polaires relaxationnelles induites par les ions Li décentrés et de leur interaction avec le réseau cristallin

via les modes ferroélectriques polaires, que l'activation de ces modes Raman est issue de la formation de microrégions polaires dont l'extension est estimée et qui agissent, selon la concentration en Li, comme effets précurseurs (*Yacobi (1981), Toulouse et al (1992), DiAntonio et al (1993)*). Ces raies du premier ordre existent dans la phase paraélectrique même pour les faibles concentrations en Li et loin des températures de transition : il y a donc une grande interaction entre les dipôles qui permet, même avec une faible quantité de dipôles, l'apparition d'une phase polaire avec des microrégions d'extension spatiale dépendant de  $x_{Li}$  et de T.

Contrairement à KTN, aucune diffusion centrale n'est observée ce qui montre que les relaxations dipolaires sont situées à des fréquences beaucoup plus faibles que ce qui est observé par spectroscopie Raman.

Dans le cas de KTL 5%, la spectroscopie Raman montre que les phonons dus à l'activation du mode  $TO_1$  se séparent en deux composantes de symétrie  $A_1$  et E. Ces résultats sont confirmés par les mesures de diffusion neutronique qui révèlent une séparation en deux composantes des branches  $TO_1$  et TA dans toute la zone de Brillouin aux basses températures. Ces données sont caractéristiques d'une transition de phase structurale cubique-quadratique. Il y a, dans le cas des hautes concentrations, installation d'un ordre à plus longue portée. Ceci peut être attribué à un accroissement en taille et en nombre des amas polaires dus au Li qui interagissent davantage et finissent par se recouvrir. Nous ne parlerons alors plus de microrégions mais de macrorégions ferroélectriques.

Ce n'est pas pour autant que le Li peut être considéré comme un dopant favorisant la ferroélectricité. En effet, nos mesures de spectroscopie Raman, en accord avec celles de diffusion neutronique, montrent que la fréquence du mode mou est augmentée avec la concentration en Li contrairement à ce qui a été observé dans le cas du Nb. De plus, les calculs de dynamique cristalline indiquent que la contribution non-linéaire à la polarisabilité de l'oxygène  $k_{OB}^{(4)}$  diminue lorsque  $x_{Li}$  augmente. Ces mesures s'accordent à montrer que le Li diminue la non-linéarité du système et sont cohérentes avec l'interprétation en termes d'amas polaires avancée pour expliquer l'activation de structures du premier ordre dans le spectre Raman. Ces amas, en se plaçant sur les chaînes Ta-O, les rendent moins rectilignes et entravent la polarisabilité en empêchant les fortes fluctuations des nuages électroniques le long des chaînes O-B.

Des mesures de photoconductivité révèlent l'apparition de photocourants dans KTL du même ordre de grandeur que dans les semi-conducteurs à basse température et avec une énergie d'activation plus faible que celle de la bande interdite. Il ne peut donc s'agir d'une transition de bande à bande mais par niveaux d'impuretés. Une étude systématique en fonction de la température et de la concentration en Li montre que les intensités de photocourants n'ont des valeurs supérieures à 0.1  $\mu A$  qu'en dessous de 80K et que leur comportement dépend

fortement de  $x_{Li}$ . Ce phénomène est interprété à l'aide d'un modèle de structure électronique de KTL faisant intervenir des niveaux dus à l'oxygène d'une part et à des impuretés non contrôlées de fer d'autre part. Ce modèle simplifié, utilisant la théorie des perturbations du premier ordre, rend compte du déplacement des ions oxygène dans le plan Ta-O consécutif au fort décentrage du Li.

Cette étude du photocourant dans KTL peut être considérée comme une première étape de l'investigation de la structure électronique de ce composé. Il serait intéressant de la poursuivre d'un point de vue expérimental et théorique en la complétant par :

- des considérations faisant intervenir dans le modèle théorique le rôle des amas dipolaires.
- des mesures sur des échantillons intentionnellement dopés en Fer afin de préciser le rôle de ces impuretés.
- l'utilisation d'autres conditions expérimentales permettant de détecter des courants inférieurs au  $\mu A$  et d'explorer le comportement d'un éventuel photocourant de faible intensité à  $T > 80K$ .

Enfin, il faut noter que ces composés semblent être de bons candidats pour l'observation de la photoréfractivité à basse température.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abel W.R., Phys. Rev. B **4**, 2696 (1971)
- Anderson A., The Raman Effect 1, Marcel Dekker, New-York (1971)
- Andrews S.R., J. Phys. C **18**, 1357 (1985)
- Axe J.D., Harada J. et Shirane G., Phys. Rev. B **1**, 1227 (1970)
- Azzini G.A., Banfi G.P., Giulotto E. et Höchli U.T., Phys. Rev. B **43**, 7473 (1991)
- Bacon G.E., Neutron Diffraction, 3rd ed., Oxford : Clarendon Press (1975)
- Barrett H.H., Phys Letters **26A**, 217 (1968)
- Barrett J.H., Phys. Rev. B **86**, 118 (1952)
- Born M. et Huang K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, Oxford (1954)
- Borsa F., Höchli U.T., Van der Klink J.J. et Rytz D., Phys. Rev. Lett **45**, 1884 (1980)
- Bouziane, Thèse, Etude par spectroscopie Raman de l'ordre polaire dans les transitions de phase dans les solutions solides de  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$
- Brockhouse B.N., Phonons, Stevenson, Oliver et Boyd (1966)
- Bruce A.D., Taylor W. et Murray A.F., J. Phys. C **13**, 483 (1980)
- Bykov I.P., Glinchuk M.D., Karmazin A.A. et Laguta V.V., Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) **25**, 1239 (1983) (Sov. Phys. Solid State **25**, 2153 (1983))
- Chase L.L., Lee E., Prater R.L. et Boatner L.A., Phys. Rev. B **26**, 2759 (1982)
- Chase L.L., Sokoloff J. et Boatner L.A., Solid State Commun. **55**, 451 (1985)
- Christen H.M., Höchli U.T., Chatelain A. et Ziolkiewicz S., J. Phys. Condens. Matter **3**, 8387 (1991)
- Cochran W; Proc Roy Soc (London) **A188**, 161 (1947)
- Comés R. et Shirane G., Phys. Rev. B **5**, 1886 (1972)
- Couture L., Mathieu J.P., Ann. Physique (Paris) **3**, 521 (1948)
- Cowley R.A., Phys Rev **134**, A 981 (1964)
- Curat R., Buhay H., Perry C.H., Axe J.D., Stirling W.G., Lowndes R.P., papier I, Communication Privée (1985)
- Davis T.G., Phys. Rev. B **5**, 2530 (1972)
- Demurov D.G. et Venevtsev Y.N., Sov. Solid State **13**, 553 (1971)

- DiAntonio P., Vugmeister B.E., Toulouse J. et Boatner L.A., Phys. Rev. B 47, 5629 (1993)
- Dick B.G. et Overhauser A.W., Phys Rev 112, 90 (1958)
- Dolling G., Dynamical Properties of Solids, Horton G.K. et Maradudin A.A., North Holland (1974)
- Doussineau P., Farssi Y., Fresnois C., Levelut A., McEnaney K., Toulouse J. and Ziolkiewicz S., Europhys. Lett. 21, 323 (1993)
- Doussineau P., Fresnois C., Levelut A. et Ziolkiewicz S., J. Phys. I 4, 147 (1994)
- Doussineau P., Frénois C., Levelut A., Ziolkiewicz S. et Höchli U.T., J. Phys. Condens. Matter 3, 8369 (1991)
- Egelstaff P.A., Thermal Neutron Scattering, Academic Press, London and New York (1965)
- Fermi E., Ricerca Scien T.7, 13 (1936)
- Fleury P.A. et Worlock J.M., Phys. Rev. 174, 613 (1968)
- Fleury P.A. et Worlock J.M., Phys. Rev. Lett. 18, 665 (1967)
- Fontana M.D., Dolling G., Kugel G.E. et Carabatos C., Phys Rev B 20, 3850 (1979)
- Fontana M.D., Kress W., Kugel G.E., Lehner N. et Rytz D., Ferroelectrics 55, 23 (1984)
- Fontana M.D., Kugel G.E. et Foussadier L., Europhys. Lett. 23, 427 (1993)
- Fontana M.D., Métrat G., Servoin J.L. et Gervais S., J. Phys. C 16, 83 (1984)
- Fontana M.D., Thèse de 3<sup>o</sup> cycle, Dynamique de réseau et transitions de phase dans KNbO<sub>3</sub> (1979)
- Fridkin V.M., Photoferroelectrics, Springer Verlag, Berlin Heidelberg N.Y. (1979)
- Fujii Y. et Sakudo T., J. Phys. Soc. Japan 41, 888 (1976)
- Glinchuk M.D. et Bykov I.P., Phase Transitions 40, 1 (1992)
- Glinchuk M.D. et Kondakova J.V., Phys.Stat Sol. (b) 174, 193 (1992)
- Glinchuk M.D., Grachov V.G., Deigen M.F., Syslin L.A. et Roitzin A.B., Electric effects in radiospectroscopy Nauka, Moscow (1981) (en russe)
- Hannon D.M., Phys. Rev. 164, 366 (1967)
- Harrison W.A., Electronic Structure and Properties of Solids, W. Freeman, San Francisco (1980)
- Höchli U.T. et Baeriswyl D., J.Phys.C 17, 311 (1984)
- Höchli U.T. et Boatner L.A., Phys. Rev. B 20, 266 (1979)
- Höchli U.T. et Maglione M., J. Phys. Condens. Matter 1, 2241 (1989)
- Höchli U.T. et Rigamonti A., J. Phys. C 16, 6321 (1983)
- Höchli U.T., Hessinger J, Knorr K., J. Phys. : Condens. Matter 3, 8377 (1991)

Höchli U.T., Knorr K. et Loidl A., *Advances in Physics* **39**, 405 (1990)  
Höchli U.T., Kofel P. et Maglione M., *Phys.Rev.B* **32**, 4546 (1985)  
Höchli U.T., Weibel H.E. et Boatner L.A., *J. Phys. C* **12**, L563 (1979)  
Höchli U.T., Weibel H.E. et Boatner L.A., *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1158 (1977)  
Höchli U.T., Weibel H.E. et Boatner L.A., *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1440 (1978)  
Höchli U.T., Weibel H.E. et Rehwald W., *J. Phys. C : Solid State Phys.* **15**, 6129 (1982)  
Horton G.K. et Maradudin A.A., *Dynamic Properties of Solids*, North-Holland Amsterdam (1974)  
Hulm J.K., Matthias B.T. et Long E.A., *Phys. Rev.* **79**, 885 (1950)

Idrissi H., Thèse d'Université de Metz (1989)

Kamitakahara W.A., Loong C.K., Ostrowski G.E. et Boatner L.A., *Phys. Rev. B* **35**, 223 (1987)  
Kellerman E.W., *Phil. Trans. Soc. A* **238**, 513 (1940)  
Khatib D., Kugel G.E., Migoni R. et Godefroy L., *J. Phys. C : Condens Matter* **1**, 9811 (1989)  
Kleeman W., Kütz S. et Rytz D., *Europhys. Lett.* **4**, 239 (1987)  
Klein R.S., Kugel G.E., Fontana M.D. et Höchli U.T., *Ferroelectrics* **125**, 325 (1992)  
Kress W., Reichardt W., Wagner V., Kugel G. et Hennion B., *Lattices Dynamics*, Balkanski M., Flammarion, Paris (1977)  
Kugel G.E., Fontana M.D. et Kress W., *Phys.Rev.B* **35**, 813 (1987)  
Kugel G.E., Mesli H., Fontana M.D. et Rytz D., *Phys.Rev.B* **37**, 5619 (1988)  
Kugel G.E., Vogt H., Kress W. et D. Rytz D., *Phys Rev B* **30**, 985 (1984)

Lahlou S., Thèse de l'Université de Metz (1990)

Lines M.E. et Glass A.M., *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon, Oxford (1977)  
Long D.A., *Raman Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, Great Britain (1977)  
Lowndes R.P. et Rasgoti A., *J. Phys. C* **6**, 932 (1973)  
Lyons K.B., Fleury P.A. et Rytz D., *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2207 (1986)

Maglione M., Höchli U.T., Joffrin J. et Knorr K., *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 1527 (1989)  
Maglione M., Rod S. et Höchli U.T., *Europhys. Lett.* **4**, 631 (1987)  
Maglione M., Thèse n° 667, *Métastabilité dans les verres dipolaires*, Lausanne (1987)  
Marshall W. et Lovesey S.W., *Theorie of Thermal Neutron Scattering*, Oxford Clarendon Press (1971)  
Marshall W. et Lovesey S.W., *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Oxford : Clarendon Press (1971)

- Mattheiss L.F., Phys.Rev. B **6**, 4718 (1972)
- Migoni R.L., Bilz H et Bauerle D., Phys Rev Lett **37**, 1158 (1976)
- Migoni R.L., Bilz H. et Bäuerle D, Lattice Dynamics, 650 (1978)
- Migoni R.L., Currat R., Perry C.H. et Axe J.D. (Communication privée 1985)
- Migoni R.L., Thèse PhD présentée à l'Université de Stuttgart RFA (1976)
- Miller R.C. et Spitzer W.G., Phys. Rev. **129**, 94 (1963)
- Morin F.J. et Oliver J.R., Phys. Rev. B **8**, 5847 (1973)
- Neumann T., Borstel G., Scharfschwerdt C. et Neumann M., Phys. Rev. B **46**, 10623 (1992)
- Nilsen W.G. et Skinner J.G., J. of Chemical Physics **47**, 1413 (1967)
- Ohi K., Takeda Y. et Ohata Y., Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fizicheskaya **41**, 804 (1977)
- Pechenyi A.P., Glinchuk M.D. et Azzini K., Fiz. Tverd. Tela, sous presse (en russe)
- Perry C.H., Hayes R.R. et Tornberg N.E., Molecular Spectroscopy of Dense Phases , Goosman, Amsterdam P267 (1976)
- Prater R.L., Chase L.L. et Boatner L.A., Phys. Rev. B **23**, 5904 (1981)
- Prevot B., C.R. Acad. Science (Paris) B **278**, 945 (1974)
- Rod S., Borsa F. et Van der Klink J.J., Phys. Rev. B **38**, 2267 (1988)
- Rytz D., thèse **475**, EPFL (1983)
- Ryvkin S.M., Photoelectric Effects in Semiconductors, Consultants Bureau (1964)
- Samara G.A. et Morosin B., Phys. Rev. B **8**, 1256 (1973)
- Schneider T., Beck H. et Stoll E., Phys Rev B **13**, 1123 (1976)
- Shirane G., Nathans R. et Minkiewicz V.J., Phys. Rev. **157**, 396 (1967)
- Slater J.C. et Frank N.H., Introduction to Theoretical Physics, Mc Graw H.U., New York (1933)
- Sommer D., Kleemann W., Lehndorff M. et Dransfeld K., Solid St. Commun. **72**, 731 (1989)
- Squires G.L., Introduction to the theorie of Thermal Neutron Scattering, Cambridge University Press, London-New York-Melbourne (1978)
- Stachiotti M.G. et Migoni R.L., J. Phys. : Condens Matter **2**, 4341 (1990)
- Stachiotti M.G., Migoni R.L. et Höchli U.T., J. Phys. : Condens Matter **3**, 3689 (1991)
- Stirling W., J. Phys C, 2711 (1972)
- Todd L.T., Master Thesis, MIT Cambridge (1969)
- Torre S., Phys.Rev. B **36**, 803 (1987)

- Toulouse J. et Hennion B., *Phys. Rev. B* **49**, 1503 (1994)
- Toulouse J., DiAntonio P., Vugmeister B.E., Wang X.M. et Knauss L.A., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 232 (1992).
- Toulouse J., Chou H. et Shapiro S.M., Conférence présentée au A.S.P. March Meeting (1991)
- Triebwasser S., *Phys. Rev.* **114**, 63 (1959)
- Turrell G., *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press, London and New York (1972)
- Uwe H et Sakudo T., *J. Phys. Soc. Japan* **38**, 183 (1975)
- Uwe H., Hunoki H., Fuji Y. et Sakudo T., *Solid State Comm.* **13**, 737 (1973)
- Uwe H., Lyons K.B., Carter H.L. et Fleury P.A., *Phys. Rev. B* **33**, 6436 (1986)
- Van der Klink J.J. et Borsa F., *Phys. Rev. B* **30**, 52 (1984)
- Van der Klink J.J. et Khanna S.N., *Phys. Rev. B* **29**, 2415 (1984)
- Van der Klink J.J. et Rytz D., *J. of Crystal Growth* **56**, 673 (1982)
- Van der Klink J.J., Rytz D., Borsa F. et Höchli U.T., *Phys. Rev. B* **27**, 89 (1983)
- Vogt H. et Uwe H., *Phys. Rev. B* **29**, 1030 (1984)
- Vogt H., *Phys. Rev. B* **41**, 1184 (1990)
- Voigt P., Betzler K., Schmidt N., Kapphan S., *Ferroelectrics* **106**, 149 (1990)
- Vugmeister B.E., *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **26**, 1080 (1984) (*Sov. Phys. Solid State* **26** 658 (1984))
- Vugmeister. B.E. et Glinchuk M.D., *Rev. Mod. Phys* **62**, 993 (1990)
- Wemple S.H., *Phys. Rev.* **137**, A1575 (1965)
- Wolfram T., Ellialtoglu S., *Phys. Rev. B* **25**, 2697 (1982)
- Woods A.D.B., Cochran W., Brouckhouse B.N., *Phys Rev* **119**, 980 (1960)
- Yacoby Y. et Just S., *Solid State Commun.* **15**, 715-718 (1974)
- Yacoby Y., *J. Phys. B* **31**, 275 (1978)
- Yacoby Y., *Z. Phys. B Condens. Matter* **41**, 269 (1981)
- Yamaichi E., Ohno S. et Ohi K., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 583 (1988)
- Yamaichi E., Watanabe K. et Ohi K., *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2201 (1988)
- Yamaichi E., Watanabe K., Imamiya K. et Ohi K., *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1890 (1987)
- Yelon W.B., Cochran C., Shirane G. et Linz A., *Ferroelectrics* **2**, 261 (1971)
- Zhou Yi-Yang, *Phys. Rev. B* **42**, 917 (1990)